N° d'Ordre 445

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 9.985

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe FORNIER de VIOLET

Etude en spectroscopie par impulsion laser de la photodissociation de l'iode en solution dans des solvants polaires
Application à la décomposition photochimique de l'iodure de mercure (II)

Soutenue le 3 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur — *Président*
J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur
J. SUTTON, D.R.A. / C.E.A.
J. FAURE, Professeur
R. BONNEAU, Docteur ès-sciences
— *Examinateurs*

- 1974 -

N° d'Ordre 445

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 9.985

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe FORNIER de VIOLET

Etude en spectroscopie par impulsion laser de la photodissociation de l'iode en solution dans des solvants polaires
Application à la décomposition photochimique de l'iodure de mercure (II)

Soutenue le 3 juillet 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur — *Président*
J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur
J. SUTTON, D.R.A. / C.E.A.
J. FAURE, Professeur
R. BONNEAU, Docteur ès-sciences
— *Examinateurs*

- 1974 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MON EPOUSE ,

A MES PARENTS .

Ce travail a été effectué, sous la direction de Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN, au Laboratoire de Chimie Physique A de l'Université de BORDEAUX I .

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche. L'intérêt manifesté à l'égard de ce travail, qu'il a dirigé et orienté, grâce à sa large compétence dans le domaine de la photochimie physique, a été pour moi le meilleur des encouragements. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici ma reconnaissance .

Je remercie Monsieur le Professeur PACAULT, Membre Correspondant de l'Institut, Président de la Fédération des Laboratoires de Chimie Physique de BORDEAUX , qui m'a fait le grand honneur de bien vouloir présider le jury de cette thèse , ainsi que Monsieur SUTTON, Chef de la Section autonome des recherches de l'intéraction du rayonnement avec la matière au C.E.A., qui a accepté de juger mon travail .

Je témoigne ma reconnaissance particulière à Monsieur le Professeur FAURE, qui m'a guidé pendant mes premières années au Laboratoire et qui a été à l'origine de ce travail .

Monsieur le Professeur LOGAN de l'Université de COLERAINE en IRLANDE du NORD , m'a fait bénéficier, au cours de son séjour à BORDEAUX, de fructueuses discussions . Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude .

Je tiens tout particulièrement à mentionner Monsieur BONNEAU, Docteur-ès-Sciences . Ses compétences en spectroscopie rapide, ses suggestions pertinentes m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie bien amicalement .

Je remercie également Madame BROCARD, Mademoiselle BELLOCQ ainsi que Messieurs DALEAU et POTVIN pour leur efficace collaboration technique .

Puissent, enfin, tous les membres du Laboratoire trouver ici l'expression de mon amicale sympathie .

ETUDE EN SPECTROSCOPIE PAR IMPULSION LASER DE LA PHOTODISSOCIATION DE L'IODE EN SOLUTION DANS DES SOLVANTS POLAIRES . APPLICATION A LA DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'IODURE DE MERCURE (II) .

--- oOo ---

S O M M A I R E

INTRODUCTION ..... p 1

- PREMIERE PARTIE -

- TECHNIQUES ET METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE - 5

I - Introduction ..... p 7

II - Montage de spectroscopie par éclair de type classique ..... p 9

A - Système d'analyse ..... p 9

B - Système d'excitation ..... p 11

III - Montage de spectroscopie par impulsion laser .... p 12

A - Système d'excitation ..... p 12

B - Système d'analyse ..... p 16

IV - Etude comparative des différents types de montage p 17

V - Influence de la non uniformité en espèces excitées sur la constante de vitesse apparente des réactions du premier ordre et du second ordre ..... p 19

- DEUXIEME PARTIE -

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DE L'IODE DISSOUS DANS DES SOLVANTS POLAIRES 23

CHAPITRE I - Propriétés spectroscopiques et photochimiques de l'iode et de quelques ions polyiodures en solution .

I - Spectroscopie de l'iode en solution ..... p 25

A - Effet de la solvatation sur les propriétés spectroscopiques de l'iode ..... p 25

B - Etude théorique simplifiée des complexes par transfert de charge ..... p 27

C - Etude expérimentale des complexes par transfert de charge par la spectroscopie d'absorption ..... p 33

D - Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des paramètres S_{OI}, β_O et C_1 ..... p 36

II - Photochimie de l'iode en solution ..... p 39

A - Etude de la photodissociation de l'iode dans les solvants non polaires ..... p 39

B - Etude de la photodissociation de l'iode dans les solvants polaires ..... p 45

C - Application de la théorie de MULLIKEN aux complexes iode atomique - solvant . Calcul des paramètres S_{01} , β_O , C_1 ..... p 47

III - Spectroscopie et photochimie des espèces ioniques de l'iode en solution ..... p 49

A - Spectroscopie des ions iodures en solution ..... p 49

B - Photochimie des ions iodures en solution p 51

C - Spectroscopie des ions triiodures en solution ..... p 53

D - Photochimie des ions triiodures en solution ..... p 55

CHAPITRE II - Etude de la photodissociation de l'iode en solution aqueuse . Mise en évidence du complexe transfert de charge $I - H_2O$. 57

I - Conditions expérimentales ..... p 57

A - Préparation des solutions ..... p 57

B - Spectre d'absorption des solutions aqueuses d'iode et d'ions triiodures . Equilibre entre $|I_2|$, $|I^-|$ et $|I_3^-|$ ..... p 58

C - Concentration en I_2 , I^- et I_3^-, suivant le type de montage utilisé ..... p 58

II - Résultats expérimentaux . ..... p 59

A - Examen de la région spectrale 350 - 400 nm p 61

B - Examen de la région spectrale 700 - 750 nm p 64

C - Examen de la région spectrale 240 - 350 nm p 66

D - Examen de la région spectrale 400 - 500 nm p 70

III - Interprétation des résultats expérimentaux . ..... p 73

A - Réattribution de l'absorption transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 385 nm ..... p 73

B - Attribution de l'absorption transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 720 nm ..... p 73

C - Identification de l'absorion transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 260 nm ..... p 74

D - Mécanisme ..... p 76

E - Equations différentielles cinétiques mettant en jeu $I^{\bullet}$, I_2^-, I_2 et I_3^- ..... p 77

F - Calcul de la concentration initiale en atome d'iode à partir de la mesure de la concentration en I_2^- . Détermination de K_1 p 83

G - Détermination des autres constantes de vitesse ..... p 84

H - Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des constantes de vitesse ..... p 86

IV - Conclusion ..... p 89

CHAPITRE III - Etude de la photodissociation de l'iode dans quelques alcools aliphatiques . Mise en évidence de complexes par transfert de charge I - ROH . 91

I - Conditions expérimentales ..... p 91

II - Résultats expérimentaux ..... p 93

A - Examen de la région spectrale 320 - 420 nm p 93

B - Examen de la région spectrale 400 - 500 nm p 95

C - Examen de la région spectrale 550 - 800 nm p 96

D - Cas du tertiobutanol ..... p 96

III - Interprétation et discussion ..... p 97

A - Attribution des absorptions transitoires se formant dans la région spectrale 320-420nm. Mesure des coefficients d'extinction moléculaire ..... p 97

B - Mécanisme réactionnel. Détermination de la constante de vitesse de recombinaison des atomes d'iode ..... p 98

C - Variation du maximum d'absorption du complexe transfert de charge I.Solvant en fonction du potentiel d'ionisation du solvant-donneur p 99

D - Discussion ..... p 102

IV - Conclusion ..... p 102

CHAPITRE IV - Etude de la photodissociation de solutions alcooliques d'iode en présence d'ions I^- et I_3^- . Mise en évidence de I_4^-. 105

I - Conditions expérimentales ..... p 105

II - Résultats expérimentaux ..... p 107

A - Examen de la région spectrale 300 - 400 nm. p 107

B - Examen de la région spectrale 550 - 800 nm. p 109

C - Caractéristiques cinétiques des absorptions transitoires ..... p 113

III - Interprétation et discussion ..... p 117

A - Attribution de l'absorption transitoire située à 590 nm. Mise en évidence de I_4^- .... p 117

B - Mécanisme réactionnel ..... p 120

C - Détermination de quelques grandeurs caractéristiques de I_4^- en solution dans le tertiobutanol ..... p 121

D - Discussion ..... p 125

IV - Conclusion ..... p 126

- TROISIEME PARTIE -

DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'IODURE DE MERCURE (II) EN SOLUTION AQUEUSE 129

I - Résumé des travaux antérieurs ..... p 131

II - Conditions expérimentales ..... p 135

III - Résultats expérimentaux ..... p 136

IV - Interprétation et discussion . ..... p 137

A - Mécanisme réactionnel. Calcul des constantes de vitesse ..... p 139

B - Concentration en atome d'iode formé . Rendement quantique de photodissociation ... p 142

V - Conclusion ..... p 143

CONCLUSION GENERALE ..... p 145

BIBLIOGRAPHIE ..... p 149

APPENDICE - Etude cinétique de la réaction en chaine entre l'iode et les acides aminopolycarboxyliques initiée par la lumière . Mise en évidence de l'effet cage ..... p 153

--- oOo ---

I N T R O D U C T I O N

L'étude des processus photochimiques primaires a considérablement progressé durant ces dernières années , grâce à la mise au point de techniques de relaxation telles que la spectroscopie ou photolyse-éclair. Les améliorations successives qui ont été apportées à cette technique, ont permis de " remonter le temps " entre le moment qui correspond à l'excitation de la matière et celui ou une première analyse des phénomènes qui en découlent peut être effectuée.

Il est à noter que dans cette course vers une plus grande résolution temporelle de la photolyse-éclair, les halogènes dont la photochimie semblait relativement simple et bien connue, ont joué le rôle important de molécules modèles permettant de mettre au " banc d'essai " les nouvelles techniques . Un premier travail au Laboratoire nous ayant permis d'acquérir de bonnes connaissances sur la réactivité photochimique de l'iode en milieu aqueux, il nous a paru intéressant de rechercher les possibilités nouvelles qu'offrait dans ce domaine la spectroscopie par impulsion laser,puisqu'un laser déclenché C.G.E. à barreaux de verre dopé au néodyme venait d'être installé au sein de notre équipe de recherche .

Au moment ou a commencé cette étude, il était bien établi que l'acte photochimique primaire conduit à la dissociation de la molécule d'iode en deux atomes . L'étape suivante correspond généralement

à la formation d'un complexe par transfert de charge entre le solvant jouant le rôle de donneur d'électron et l'atome d'iode . Très vite, nous nous sommes apperçus que les phénomènes mentionnés ci-dessus concernaient presque exclusivement les solvants non polaires et qu'il existait très peu de renseignements concernant les milieux polaires, notamment l'eau, dans lesquels de nombreuses réactions photochimiques sont connues .

Il faut dire que l'étude de la photoréactivité de l'iode dans ces solvants est rendue plus difficile du fait qu'ils constituent des milieux particulièrement favorables, à la formation d'ions iodures et de plusieurs ions polyiodures . Ces derniers dont les propriétés physicochimiques sont peu connues, si ce n'est en milieux rigides, jouent un rôle important non seulement dans le mécanisme de la photodissociation de l'iode mais encore d'une manière plus générale dans la photochimie des composés inorganiques contenant de l'iode en milieux aqueux.

C'est dans ce contexte que nous avons examiné le comportement photochimique de l'iode moléculaire en solution dans l'eau et les alcools en vue d'établir les réactions élémentaires qui suivent la photodissociation .

Le plan de notre étude est le suivant :

- Dans une première partie, nous décrivons les montages de spectroscopie par éclair et par impulsion laser que nous avons mis au point .

- Dans une seconde partie, nous rappelons quelques propriétés spectroscopiques et photochimiques de l'iode et de quelques ions polyiodures en solution. Puis , nous examinons en détail le mécanisme de la photodissociation de l'iode en solution aqueuse et nous

proposons un schéma réactionnel en bon accord avec les mesures cinétiques expérimentales .

- La suite de notre travail est consacrée à l'étude de la photodissociation de l'iode dans différents alcools aliphatiques. Nous nous sommes principalement attachés à rechercher l'influence des ions I^- et I_3^- sur les étapes élementaires du mécanisme de la photodissociation .

- Enfin, dans une dernière partie, nous avons utilisé les données expérimentales déterminées dans les chapitres précédents, pour préciser le mécanisme de la décomposition photochimique de l'iodure de mercure (II) en solution aqueuse .

- PREMIERE PARTIE -

TECHNIQUES ET METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE

- oOo -

TECHNIQUES ET METHODES D'ETUDE EXPERIMENTALE

--- oOo ---

I - INTRODUCTION

La spectroscopie par éclair est une technique de relaxation qui a été mise au point en 1949 par NORRISH et PORTER (1)(2) et dont les performances, considérablement améliorées au cours des années suivantes, rendent aujourd'hui possible l'étude de cinétiques photochimiques de plus en plus rapides et permettent de mettre en évidence les processus primaires de nombreuses réactions provoquées par la lumière .

On sait que cette technique consiste à perturber un système chimique au moyen d'éclairs lumineux très brefs et très intenses . Cette excitation permet d'engendrer de fortes concentrations en espèces métastables, et d'examiner par spectroscopie d'absorption, l'évolution cinétique du système pendant la période qui suit l'extinction de l'éclair. Pour obtenir des renseignements précis sur les espèces transitoires formées au cours de l'excitation lumineuse et sur leur cinétique de désactivation, la durée de l'éclair lumineux doit être inférieure à la durée de vie de l'espèce étudiée et le

système de détection doit être également assez rapide pour suivre sans distorsion les changements de concentration en espèce transitoire au cours du temps .

L'utilisation des lasers déclenchés comme source lumineuse d'excitation, à partir de l'année 1967, a élargi considérablement le domaine d'application de la spectroscopie par éclair,(3)(4)(5). En effet, la durée de l'impulsion monochromatique émise est de l'ordre de 30 nanosecondes et la puissance est généralement très supérieure à celle fournie par les tubes à éclairs. Initialement, les premiers lasers déclenchés utilisaient des barreaux de rubis ou de verre dopés au néodyme, émettant respectivement à 6.943 et 10.580 Å ce qui limitait les applications dans le domaine photochimique aux composés absorbants dans le même domaine de longueur d'onde.

La mise au point de systèmes de conversion de fréquence constitués par des cristaux biréfringents de K.D.P. a permis d'obtenir , avec un faible rendement, les longueurs d'ondes 3.471 Å pour le laser à rubis et 5.290, 3.526 et 2.645 Å pour le laser au néodyme .

Les caractéristiques très spécifiques de ces différentes sources lumineuses (surtout en ce qui concerne les lasers) conduisent à choisir une source d'excitation qui est adaptée au problème que l'on veut étudier.

En ce qui nous concerne, nous avons réalisé deux types de montage :

- Dans le premier, l'excitation lumineuse est produite de façon classique par la décharge d'un condensateur dans deux tubes à éclairs et permet d'étudier des espèces ayant une durée de vie supérieure à 50 microsecondes .

- Dans le second, nous avons utilisé comme source d'excitation un laser pulsé au néodyme, doublé ou quadruplé en fréquence, qui permet d'examiner la cinétique de formation des espèces déjà observées dans le montage précédent et de découvrir éventuellement des espèces de très courte durée de vie .

II - MONTAGE DE SPECTROSCOPIE PAR ECLAIR DE TYPE CLASSIQUE

Le premier montage que nous avons réalisé était destiné à l'étude de la cinétique de réactions bimoléculaires entre des espèces transitoires ayant des coefficients d'extinction moléculaire faibles.

Nous avions donc interêt à utiliser des solutions très diluées et une cellule de mesure ayant un long trajet optique. Ce sont de telles considérations qui nous ont guidé dans le choix des caractéristiques de l'appareillage de spectroscopie par éclair que nous décrivons ci-dessous .

Le schéma général du montage est représenté sur la figure 1 .

A - Système d'analyse .

La source lumineuse continue est un arc au xénon (OSRAM X BO 150 W) alimenté en courant continu par une alimentation stabilisée en intensité (NOBATRON Q.R.L. 408 A). Cet arc envoie à travers un système de filtres et de lentilles, un faisceau

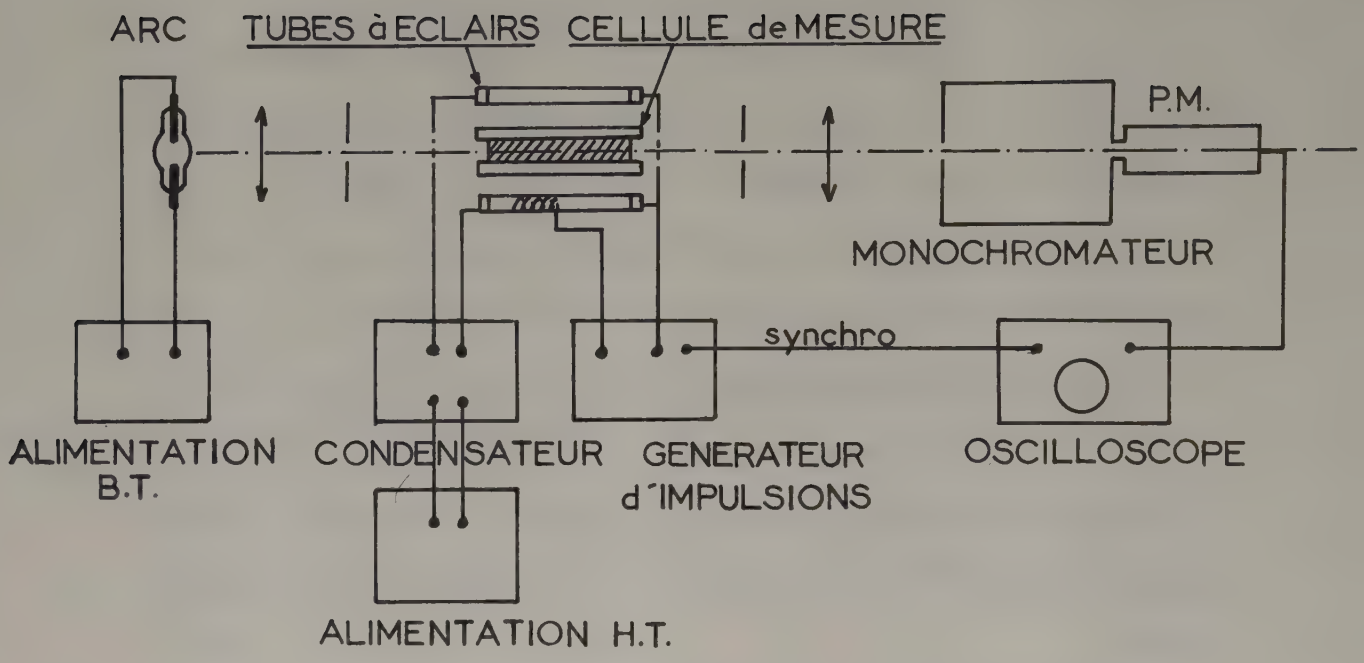


FIGURE 1 : Schéma du montage de spectroscopie par éclair de type conventionnel .

de lumière approximativement parallèle sur la cellule de mesure. Après avoir traversé la cellule, le faisceau d'analyse est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à prisme (JOBIN & YVON, type GEORGIE) dont la dispersion est de 20 nm/mm à 400 nm. ce qui donne, avec une ouverture de fente d'environ 0,2 nm , une bande passante de 3 nm.

Le choix du photomultiplicateur monté à la sortie du monochromateur, dépend de la région spectrale que l'on veut examiner . Dans l'ultra-violet, nous avons utilisé un photomultiplicateur R.T.C. de type 53 U.V.P. alors que dans le proche infra-rouge, un photomultiplicateur R.C.A. de type 7.102 est mieux adapté. Nous avons vérifié, à l'aide de filtres neutres étalonnés, la linéarité de la réponse du photomultiplicateur.

Le temps de réponse du système de détection est de l'ordre de une microseconde pour une résistance de charge de 10 KΩ , les capacités parasites étant évaluées à 100 pF.

La réponse du photomultiplicateur est reçue par un oscilloscope (TEXTRONIX 585 A) sur lequel on fixe un appareil photographique POLAROID qui permet d'enregistrer les oscillogrammes. Ces derniers sont ensuite agrandis avant d'être paramétrés .

B - Système d'excitation .

Les tubes à éclairs (verre et quartz, type V.Q.X. 820 M), disposés symétriquement de part et d'autre de la cellule de mesure, sont alimentés par un condensateur à faible coefficient d'induction (HIVOTRONIC 1 μF, 25 kV) chargé sous 12 kV , qui fournit 75 joules électriques . Le condensateur étant chargé sous une

tension inférieure au potentiel disruptif des tubes à éclairs, la décharge est amorcée par un générateur d'impulsion (E.E.G. type TM 11) qui fournit une impulsion (30 kV, 5 µS) envoyée sur la partie centrale des tubes .

L'intensité lumineuse de l'éclair est mesurée en fonction du temps avec une cellule photo-électrique (C.S.F. type 9096 D4 24.75) dont le signal est reçu par l'oscilloscope. Dans les conditions habituelles de décharge, la durée de l'éclair est d'une dizaine de microsecondes à mi-hauteur .

La cellule de mesure est constituée d'un cylindre en pyrex de 20 cm de long et de 12 mm de diamètre, entouré d'une enveloppe contenant une solution filtre dont la bande passante correspond à la bande d'absorption du composé étudié .

III - MONTAGE DE SPECTROSCOPIE PAR IMPULSION LASER

Nous avons réalisé, à partir d'un laser déclenché à barreaux de verre dopé au néodyme, deux montages de spectroscopie par éclair ayant des systèmes d'analyse différents et dont le temps de résolution est de l'ordre de 30 ns .

Les schémas de montage sont représentés sur les figures 2 et 3 .

A - Système d'excitation .

L'oscillateur laser (C.G.E. type V.D. 160) se compose :

- d'un barreau de verre dopé au néodyme de 16 mm de diamètre et de 30 cm de longueur autour duquel est enroulé le tube à éclairs assurant le pompage optique .

- d'un miroir avant semi-transparent.

- d'un prisme tournant, à l'arrière, qui assure pendant un temps très court la fermeture de la cavité optique qu'il constitue avec le miroir avant .

Chacun des deux amplificateurs est constitué d'un barreau de verre dopé au néodyme, ayant respectivement 16 et 23 mm de diamètre et 30 cm de long autour duquel est enroulé un tube à éclairs .

Le faisceau laser, issu de l'oscillateur, traverse les deux barreaux et provoque la désactivation radiative des atomes de néodyme excités par l'émission lumineuse des tubes à éclairs, ce qui amplifie l'énergie fournie par l'oscillateur .

Les systèmes de conversion de fréquence sont constitués par des cristaux biréfringents de K.D.P..

Le premier cristal est taillé et orienté de façon à ce que dans la direction de propagation du faisceau laser, l'indice ordinaire de réfraction à 1.058 nm soit égal à l'indice extraordinaire à 529 nm .

Pour le second cristal , l'égalité des indices doit être obtenue pour les longueurs d'onde 529 et 264,5 nm .

Le réglage de l'orientation de ces cristaux est très délicate et une légère variation de température entraine une baisse sensible du rendement en conversion de fréquence qui est de l'ordre de 5 à 10 % dans les meilleures conditions . Aussi les deux cristaux de K.D.P. sont thermostatés en permanence à 28° C.

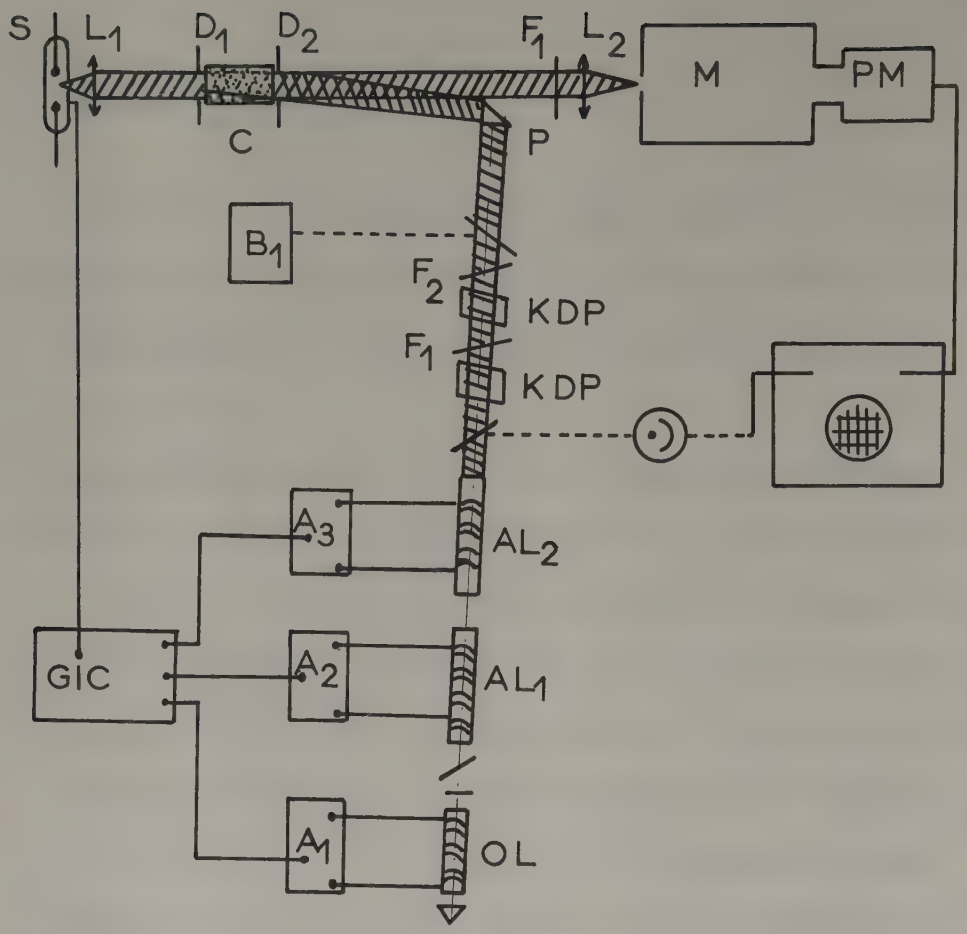


FIGURE 2 : Schéma du montage de spectroscopie par impulsion laser (montage quasi-colinéaire) .

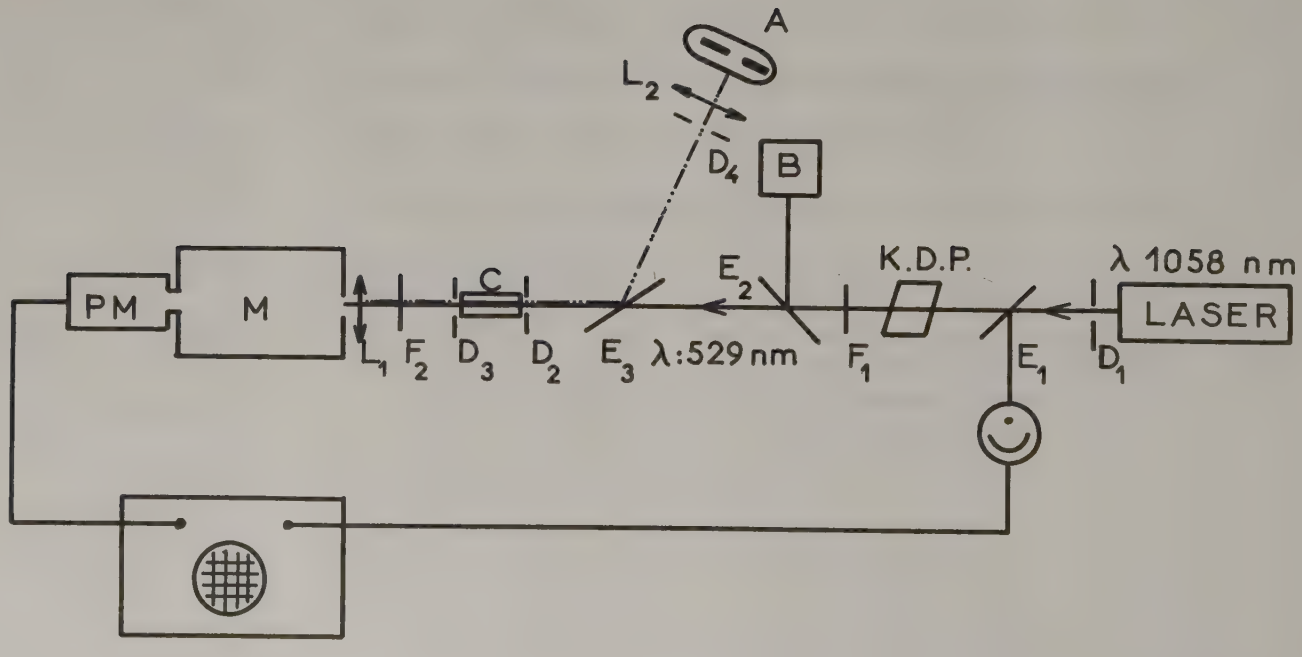


FIGURE 3 : Schéma du montage de spectroscopie par impulsion laser (montage colinéaire).

Entre l'oscillateur et le premier amplificateur se trouve une lame de verre qui réfléchit une faible partie du faisceau laser et l'envoie sur un microcalorimètre afin de mesurer l'énergie fournie par l'oscillateur .

Entre les deux amplificateurs se trouve un système optique afocal qui élève le diamètre du faisceau laser de 16 à 23 mm.

Deux lames de verres placées avant et après les systèmes de conversion de fréquence permettent respectivement d'éclairer une cellule photoélectrique ce qui déclenche le balayage de l'oscilloscope et de mesurer sur un second microcalorimètre, l'énergie lumineuse incidente du laser .

Nous avons porté sur le Tableau I différentes grandeurs caractéristiques des impulsions lumineuses émises par le laser .

	Oscillateur	1er Amplificateur	2° Amplificateur	1° KDP	1° KDP + 2° KDP	1° KDP + 3° KDP
Longueur d'onde	1058 nm	1058 nm	1058 nm	529 nm	347,1 nm	264,5 nm
Energie	3 J	10 J	30 J	1 J	60 mJ	60 mJ
Puissance de crête	100 MW	330 MW	1000 MW	33 MW	2 MW	2 MW
Nombre de photons par impulsion	$1,6.10^{19}$	$5,3\ 10^{19}$	$1,6.\ 10^{20}$	$2,7.10^{18}$	$1,1.10^{17}$	$8.\ 10^{16}$
Einstein par impulsion	$2,6.10^{-5}$	$8,8.10^{-5}$	$2,6.\ 10^{-4}$	$4,5.10^{-6}$	$1,8.10^{-7}$	$1,3.10^{-7}$

- TABLEAU I -

Grandeurs caractéristiques des impulsions lumineuses fournies par le laser .

B - Système d'analyse .

1° - Montage " quasi-colinéaire " .

Dans ce type de montage (voir figure 2), le faisceau laser est dirigé sur une cellule en quartz de 5 cm de trajet optique, contenant la solution à étudier, au moyen d'un prisme en quartz,à réflexion totale,légèrement décalé par rapport au faisceau lumineux d'analyse. Le système d'analyse est constitué par un tube à éclairs dont le déclenchement est synchronisé de façon à ce qu'il atteigne son maximum d'émission au moment de l'impulsion laser . L'éclair d'analyse durant quelques millisecondes, nous avons vérifié que son intensité lumineuse reste constante au maximum d'émission, pendant quelques microsecondes . Le faisceau lumineux d'analyse traverse la cellule de mesure, puis est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à prisme en quartz (HILGER et WATTS D 285) à la sortie duquel se trouve le photomultiplicateur (RTC, type 53 UVP). La résistance de charge du photomultiplicateur est de 50 Ω , de façon à adapter les impédances du circuit de détection, dont la constante de temps est alors inférieure à 10 nsec. La précision obtenue sur les mesures de transmission optique est alors de 0,5 % .

2° - Montage colinéaire .

Dans ce type de montage (voir figure 3), le faisceau laser traverse directement la cellule de mesure, puis est absorbé par un filtre optique approprié .

Le faisceau lumineux d'analyse continu, fourni par un arc au xénon (OSRAM X BO 150 W) est rendu colinéaire à la direction de l'excitation au moyen d'un empilement de lamelle de verre, placée sous incidence de BREWSTER .

La résistance de charge du photomultiplicateur est de 1 kΩ ce qui conduit à une constante de temps de l'ordre de 100 ns .

Le principal avantage de ce montage est qu'il permet d'utiliser des cellules de mesure dont le trajet optique peut varier en pratique de 1 à 20 cm, puisque les faisceaux d'excitation et d'analyse sont parfaitement confondus. On peut alors modifier la concentration du produit absorbant la lumière en maintenant la densité optique d'absorption constante . Par ailleurs, l'intensité de la lumière d'analyse réfléchie par les lamelles de verre diminuant fortement dans l'ultra-violet, ce montage est limité à l'examen des régions spectrales supérieures à 350 nm .

3° - Montage croisé .

Dans ce montage, le faisceau d'analyse et le faisceau d'excitation se croisent perpendiculairement au niveau de la cellule de mesure, de base carrée de 1 cm de côté . Pour augmenter l'efficacité de l'excitation, l'analyse est faite seulement sur le premier mm le plus proche de la face recevant l'excitation .

IV - ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS TYPES DE MONTAGE

Les montages décrits précédemment permettent d'étudier le comportement spectroscopique et cinétique de systèmes très divers. Pour choisir celui qui est le mieux adapté aux problèmes que l'on se propose d'étudier, nous examinerons dans ce paragraphe les avantages et les inconvénients de ces différents appareillages .

Sur le montage de spectroscopie par éclair classique, la

reproductibilité des éclairs en durée et en intensité est excellente, ce qui permet de déterminer avec précision le spectre d'absorption d'une espèce métastable en mesurant la densité optique transitoire de la solution point par point à diverses longueurs d'onde .

Dans les conditions d'utilisation habituelle, la densité optique de la solution dans la bande d'absorption du soluté est faible (D.O. $\sim$ 0,01) de sorte que le centre de la cellule est excité autant que les bords. Les constantes de vitesse mesurées des réactions du premier ordre et du second ordre ne sont donc pas modifiées par un gradient de concentration en espèces excitées dues à l'inhomogénéité de l'excitation.

Les montages de spectroscopie par impulsion laser présentent une résolution temporelle qui est très supérieure à celle du montage de spectroscopie par éclair classique . Ces appareillages sont donc destinés à l'étude de phénomènes très rapides et ils permettent de déterminer la cinétique de formation d'espèces métastables se formant en moins de une microseconde .

Le montage croisé est simple à mettre en oeuvre, mais la densité optique de la solution, à la longueur d'onde d'émission du laser, doit être importante pour que la lumière d'excitation soit absorbée de façon efficace .

Par exemple, pour absorber en 1 mm, 50 % de l'énergie lumineuse (DO sur 1 mm $\sim$ 0,3), la solution étudiée doit avoir une densité optique de 3 sur un trajet optique de 10 mm .

On utilisera le montage colinéaire ou quasi-colinéaire lorsque :

- le composé étudié est peu soluble ,

- les coefficients d'extinction moléculaire sont faibles ,

- l'espèce métastable absorbe dans la même région spectrale que le composé recevant l'excitation .

Les montages de spectroscopie par impulsion laser présentent également des inconvénients communs. Tout d'abord, on ne dispose que de quelques longueurs d'onde d'émission, ce qui limite l'utilisation de ces appareillages aux composés absorbants dans la même région spectrale . Ensuite, l'intensité des impulsions lumineuses peut varier de $\pm$ 10 % d'un tir à l'autre , ce qui affecte la reproductibilité des mesures .

Enfin, le faisceau laser présente,d'une part des zones de moindre intensité et d'autre part,l'intensité lumineuse diminue au fur et à mesure qu'elle est absorbée par la solution . Il se forme alors à l'intérieur de la cellule de mesure un gradient de concentration en espèces excitées qui introduit une erreur dans la mesure des constantes de vitesse des réactions du premier ordre et du second ordre .

V - INFLUENCE DE LA NON UNIFORMITE EN ESPECES EXCITEES SUR LA CONSTANTE DE VITESSE APPARENTE DES REACTIONS DU PREMIER ORDRE ET DU SECOND ORDRE

Dans un travail théorique paru en 1968, BOAG (6) a examiné l'effet de l'inhomogénéité de la concentration en espèces excitées le long du trajet optique et dans une direction perpendiculaire, sur la constante de vitesse apparente des réactions du premier ordre et du second ordre .

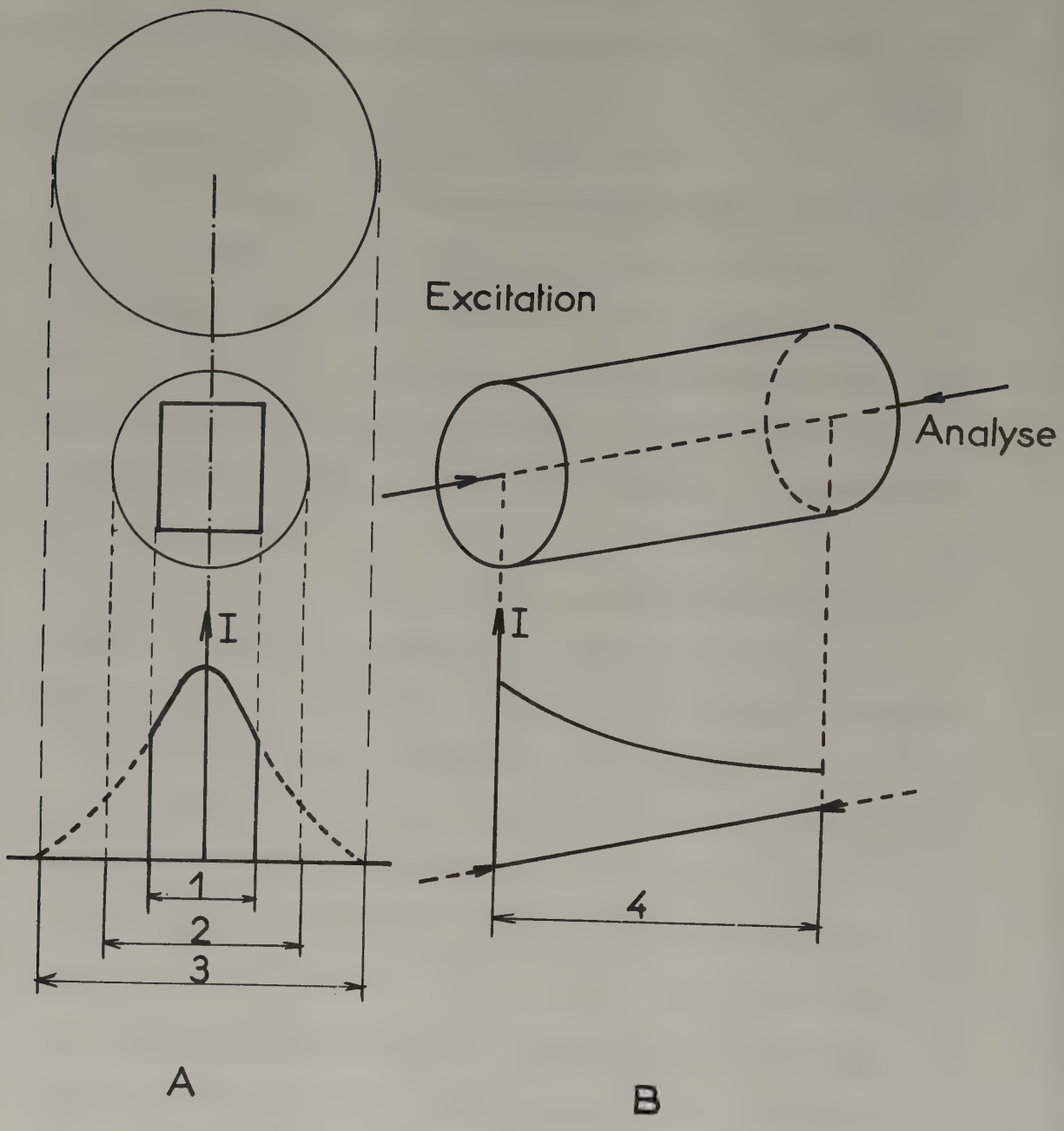


FIGURE 4 : (A) Variation de l'intensité lumineuse et de la concentration en espèces excitées dans une direction perpendiculaire au trajet optique .
(1) Largeur du diaphragme ; (2) Diamètre de la cellule ; (3) Diamètre du faisceau laser.

(B) Variation de l'intensité lumineuse et de la concentration en espèces excitées le long du trajet optique .
(4) Longueur de la cellule .

Dans le cas général, les calculs sont très complexes. Nous examinerons le cas particulier où la répartition de l'énergie lumineuse sur le front de la cellule est de forme gaussienne (laser fonctionnant en monomode). Nous supposerons également que le diaphragme placé devant la cellule atténue l'inhomogénéité de l'excitation et que la densité optique du soluté le long du trajet optique est de 0,7 ; la solution absorbe alors 80 % de l'énergie lumineuse d'excitation (voir figure 4) .

A - Variation de concentration en espèces excitées dans une direction perpendiculaire au trajet optique .

Si la réaction est du premier ordre, la constante de vitesse apparente $\bar{k}$ est légèrement plus faible que la valeur de k . Dans le cas particulier mentionné ci-dessus, on a : $\frac{\bar{k}}{k} \sim 0{,}97$.

Si la réaction est du second ordre, l'erreur sur la valeur de k devient plus importante .

Dans le cas particulier que nous avons choisi, BOAG montre que le rapport $\frac{\bar{k}}{k}$ est de l'ordre de 1,3 .

B - Variation de concentration en espèces excitées le long du trajet optique .

Si la réaction est du premier ordre, la variation de concentration en espèces excitées n'a aucun effet sur la mesure de la constante de vitesse ($\frac{\bar{k}}{k} = 1$).

Dans le cas d'une réaction du second ordre, le rapport $\frac{\bar{k}}{k}$ est supérieur à l'unité. Lorsque 80 % de l'énergie lumineuse d'excitation est absorbée le long du trajet optique, BOAG montre que le

rapport $\frac{\bar{k}}{k}$ est de l'ordre de 1,2 .

En réalité, la répartition spatiale de l'énergie lumineuse du faisceau laser est assez différente du cas idéal mentionné ci-dessus. Dans un laser déclenché par prisme tournant, l'arête du prisme n'étant pas réfléchissante, le faisceau laser présente des zones de moindre intensité le long d'un de ses diamètres. Par ailleurs, certaines inhomogénéités dans les barreaux provoquent également des zones de plus ou moins grande intensité. Dans ces conditions, les valeurs du rapport $\frac{\bar{k}}{k}$ sont seulement indicatives et n'ont pu être déterminées avec précision au cours de ce travail . Aussi, dans les chapitres qui suivent, nous n'avons effectué aucune correction sur les valeurs mesurées des constantes de vitesse .

- DEUXIEME PARTIE -

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION

DE L'IODE DISSOUS DANS DES SOLVANTS POLAIRES

--- oOo ---

- CHAPITRE I -

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ET PHOTOCHIMIQUES DE L'IODE ET DE QUELQUES IONS POLYIODURES EN SOLUTION

--- oOo ---

I - SPECTROSCOPIE DE L'IODE EN SOLUTION

A - Effet de la solvatation sur les propriétés spectroscopiques de l'iode .

En phase gazeuse, l'iode présente dans le visible une bande d'absorption dont le maximum est situé à 520 nm avec un coefficient d'extinction moléculaire d'environ 950 $M^{-1}cm^{-1}$ (7) et qui correspond à la transition :

$$I_2\ (^1\Sigma_g^+) \xrightarrow{h\nu} I_2\ (^3\Pi_{ou}^+)$$

Cette transition singulet-triplet est en théorie interdite; cependant, dans le cas d'atomes lourds tels que l'iode, les interactions spin-orbite deviennent importantes et augmentent la probabilité de la transition .

En solution, le spectre d'absorption de l'iode est déplacé vers les courtes longueurs d'onde, l'importance de ce déplacement étant fonction de la nature du solvant ainsi qu'on peut le constater

Système I_2 - solvant	λ_{MAX} (nm)	ϵ_{MAX} M^{-1} cm^{-1}	Electron du solvant intervenant dans la transition de transfert de charge .
I_2 en phase gazeuse	520	950	
Hydrocarbures saturés	520	900	
Benzène et dérivés substitués	490 - 510	900 - 1200	π
Solvant ayant un atome d'oxygène. (alcools, éther, eau) .	435 - 470	700 - 1300	n
Solvant ayant un atome de soufre	400 - 460	1300 - 1400	n
Solvant ayant un atome d'azote. (composés aminés, pyridine)	410 - 430	1000 - 2000	n

- TABLEAU 2 -

Longueur d'onde du maximum d'absorption, λ_{MAX} , et coefficient d'extinction moléculaire maximum , ϵ_{MAX} , de l'iode dans différents types de solvants . Type d'électron du solvant-donneur mis en jeu dans la transition de transfert de charge .

sur la figure 5 . Pour rendre compte de cet effet, différents auteurs (8),(9) suggèrent qu'à l'état excité le rayon d'interaction électronique de l'iode est fortement augmenté. Dans ces conditions, l'énergie de répulsion entre l'iode et les molécules de solvant environnantes est plus importante à l'état excité qu'à l'état fondamental, cette énergie d'interaction supplémentaire dépendant du type de solvant utilisé. Ainsi les hydrocarbures aliphatiques sont des milieux relativement inertes vis à vis de l'iode, puisqu'ils laissent inchangée la position de sa bande d'absorption .

Les hydrocarbures aromatiques provoquent un léger déplacement de la bande d'absorption, alors que des solvants ayant des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre favorisent des déplacements beaucoup plus importants, comme on peut le vérifier sur le tableau 2 .

Cependant, les explications proposées ci-dessus restent qualitatives et ne rendent pas compte de tous les phénomènes observés, notamment de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption qui n'existent pas dans chacun des constituants de la solution pris séparément . Seule la théorie des " complexes moléculaires " appelée également " complexes par transfert de charge ", ou encore " complexes donneurs-accepteurs d'électrons " permet d'expliquer simplement et quantitativement l'ensemble des données spectroscopiques .

B - Etude théorique simplifiée des complexes par transfert de charge (C.T.C) (10) .

En 1949 BENESI et HILDEBRAND (11), étudiant les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de l'iode dissous dans les

hydrocarbures aromatiques - ce que personne par extraordinaire n'avait fait avant eux - découvrirent une nouvelle bande d'absorption qui n'était pas présente dans chacun des constituants de la solution .Cette observation fondamentale allait non seulement conduire à une interprétation originale des complexes moléculaires, mais devait se révéler ultérieurement comme étant une méthode d'étude très générale.

En 1950, MULLIKEN (12); dans une note ajoutée en cours d'impression sur un mémoire discutant de l'interprétation du phénomène, suggéra qu'une telle absorption pouvait provenir d'un " transfert de charge intermoléculaire ". A partir de 1952, MULLIKEN (13)(14)(15) présentera une théorie quantique qui permet d'expliquer presque totalement le mécanisme de la formation des complexes par transfert de charge ainsi que les caractéristiques de leur spectre d'absorption .

Théorie simplifiée de MULLIKEN

Un complexe moléculaire se forme entre une molécule ayant tendance à céder un électron (donneur) et une autre molécule susceptible de fixer cet électron (accepteur).La formation du complexe résulte du transfert partiel d'un électron de la plus haute orbitale moléculaire occupée du donneur vers la plus basse orbitale moléculaire vide de l'accepteur et est représenté, selon MULLIKEN, par l'équilibre :

$$D + A \rightleftharpoons (D \ldots A) \longleftrightarrow (D^{+} \ldots A^{-})$$

dans lequel :

(D... A) représenterait une structure non-liante formée par des

interactions classiques de type dipole-dipole, dipole-dipole induit, liaison hydrogène .....

$(D^+ \ldots A^-)$ représenterait une structure ionique résultant du transfert total d'un électron entre D et A .

1° - Schéma énergétique .

Nous avons représenté sur la figure 6 le schéma énergétique (16) de ces différentes structures limites . Le niveau zéro des énergies correspond à un état dans lequel les molécules A et D sont trop éloignées pour subir des attractions mutuelles . Lorsque A et D se rapprochent jusqu'à une distance r_{AD} qui correspond à celle du complexe ($r_{AD} \sim 3$ à 4 Å), il se produit une diminution d'énergie ΔH_f , qui correspond à l'énergie de formation du complexe à l'état fondamental W_N :

$$W_N = \Delta H_f = Y_O + X_O$$

Dans cette expression Y_O représente l'énergie de formation de la structure non-liante et X_O est l'énergie de résonance du complexe à l'état fondamental .

Lorsque le complexe reçoit une énergie $h\nu_{CT}$ il se produit un transfert partiel d'électron du donneur vers l'accepteur qui le porte dans un état excité d'énergie W_E .

L'examen de la figure 6 montre que l'énergie W_E est donnée par l'expression :

$$W_E = I_D - E_A - Y_I + X_1$$

dans laquelle :

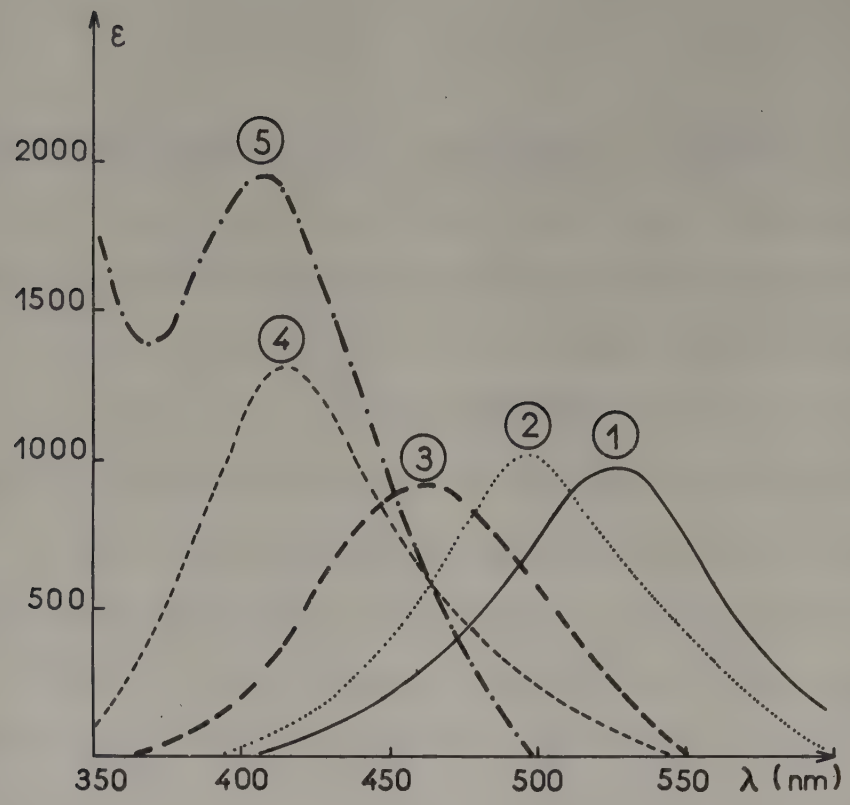


FIGURE 5 : Spectre d'absorption de l'iode moléculaire dissous dans différents solvants. (1) I_2 dans l'heptane ; (2) I_2 dans le benzène ; (3) dans l'éther ; (4) I_2 dans la pyridine ; (5) I_2 dans la triéthylamine .

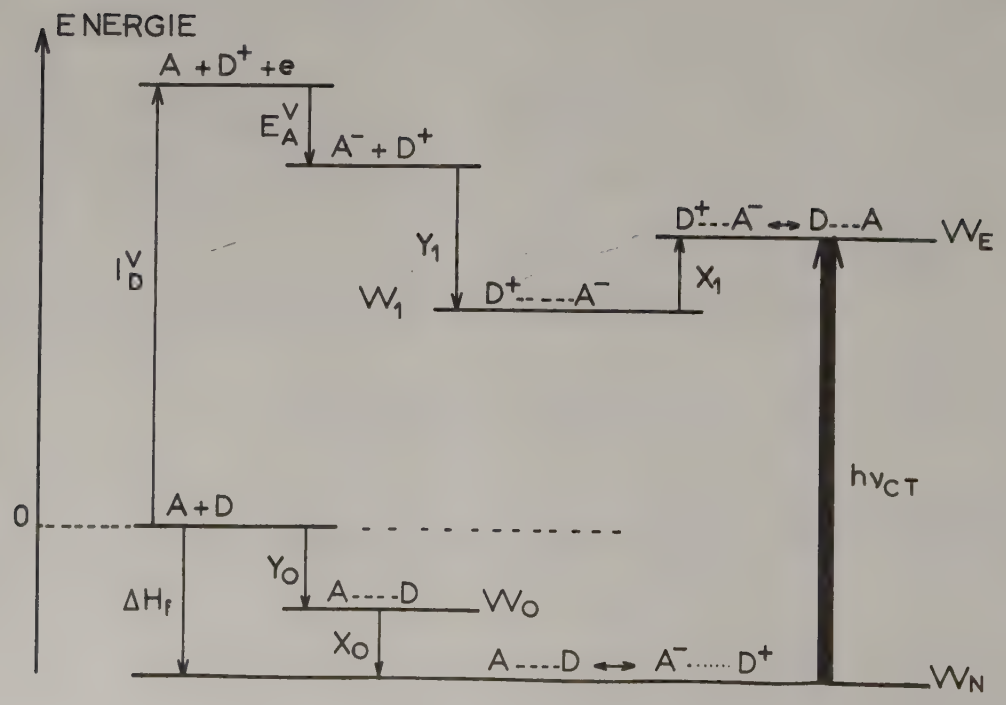


FIGURE 6 : Diagramme d'énergie potentielle des complexes par transfert de charge .

I_D représente le potentiel d'ionisation du donneur .

E_A représente l'affinité électronique de l'accepteur .

Y_I correspond à l'énergie de formation de la structure ionique et X_1 est l'énergie de résonance du complexe à l'état excité .

La différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental est alors donné par la relation :

$$W_E - W_N = I_D - E_A - (Y_1 + Y_0) + X_1 - X_0 \qquad (1)$$

B - Fonctions d'onde associées à l'état fondamental et à l'état excité . Calcul des énergies W_N et W_E .

Si l'on représente l'état fondamental et l'état excité du complexe par des fonctions d'onde ψ_N et ψ_E qui sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde ψ_0 et ψ_1 associées respectivement aux structures non liantes et ioniques ,

$$\psi_N = a\ \psi_0\ (D.A) + b\ \psi_1\ (D^+A^-) \quad \text{avec } a \gg b$$

$$\psi_E = a^*\ \psi_1\ (D^+A^-) - b^*\ \psi_0\ (D.A) \quad \text{avec } a^* \gg b^*$$

on trouve par la méthode des variations (17), que l'énergie E, associée au complexe, est déterminée par les solutions de l'équation séculaire classique :

$$(W_0 - E)(W_1 - E) - (H_{01} - S_{01}E)^2 = 0 \qquad (2)$$

dans laquelle :

$W_0 = \int \psi_0\ H\ \psi_0\ d\tau$ est l'énergie associée à la structure non liante.

$W_1 = \int \psi_1\ H\ \psi_0\ d\tau$ est l'énergie associée à la structure ionique .

$H_{01} = \int \psi_1\ H\ \psi_0\ d\tau$ est l'énergie d'interaction entre les structures non liante et ionique .

$S_{01} = \int \psi_0\ \psi_1\ d\tau$ est l'intégrale de recouvrement .

A l'état fondamental, l'énergie $E \equiv W_N$ n'est pas très différente de W_0 (car la contribution de la structure ionique est très faible) :

$$E \equiv W_N \simeq W_0$$

En remplaçant alors W_N par W_0 dans l'équation 2 , excepté dans la première parenthèse qui est un terme infinitésimal, on obtient :

$$(W_0 - W_N) (W_1 - W_0) = (H_{01} - S_{01}W_0)^2$$

$$W_N \simeq W_0 - \frac{(H_{01} - S_{01}W_0)^2}{(W_1 - W_0)}$$

Pour les mêmes raisons à l'état excité, l'énergie $E \equiv W_E$ est peu différente de W_1 (puisque maintenant la contribution de la structure non liante est très faible) . On obtient :

$$W_E \simeq W_1 + \frac{(H_{01} - S_{01}W_1)^2}{(W_1 - W_0)}$$

La différence d'énergie entre W_E et W_N s'écrit :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = W_1 - W_0 + \frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{W_1 - W_0} \qquad (3)$$

expression dans laquelle on pose : $\beta_0 = H_{01} - S_{01}W_0$ et

$$\beta_1 = H_{01} - S_{01}W_1$$

En considérant la figure 6 , on constate que la différence des énergies de résonance $X_1 - X_0$, entre l'état fondamental et à l'état excité, est identique au terme:

$$\frac{\beta_0^2 + \beta_1^2}{W_1 - W_0}$$

En identifiant alors membre à membre les équations 1 et 3 on obtient :

$$W_1 - W_0 = I_D - (E_A + Y_I + Y_0)$$

En appelant $C_I = E_A + Y_1 + Y_0$ et $C_2 = \beta_0^2 + \beta_1^2$

Il vient :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1} \qquad (4)$$

Expression qui est généralement désignée sous le nom de 'Relation de BRIEGLEB " .

C - Etude expérimentale des complexes par transfert de charge par la spectroscopie d'absorption .

La relation de BRIEGLEB montre que la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental d'un complexe moléculaire dépend du potentiel d'ionisation du donneur . La spectroscopie d'absorption permet de vérifier expérimentalement cette relation. Ainsi, lorsque l'on mélange de l'iode (accepteur) avec un solvant-donneur on constate que la fréquence du maximum d'absorption du complexe CT varie fortement en fonction du potentiel d'ionisation du solvant. L'énergie correspondant à cette fréquence est assimilée par tous les auteurs à $h\nu_{CT}$.

En portant cette valeur en fonction de I_D (voir figure 7), on détermine pour chaque famille de solvant (aromatiques, alcools, amines....) une série de points qui sont sensiblement alignés.

Ainsi, les points expérimentaux obtenus lorsque le solvant-donneur est un hydrocarbure aromatique, un alcool, un halogénure d'alkyle .... se plaçent avec une bonne précision sur la

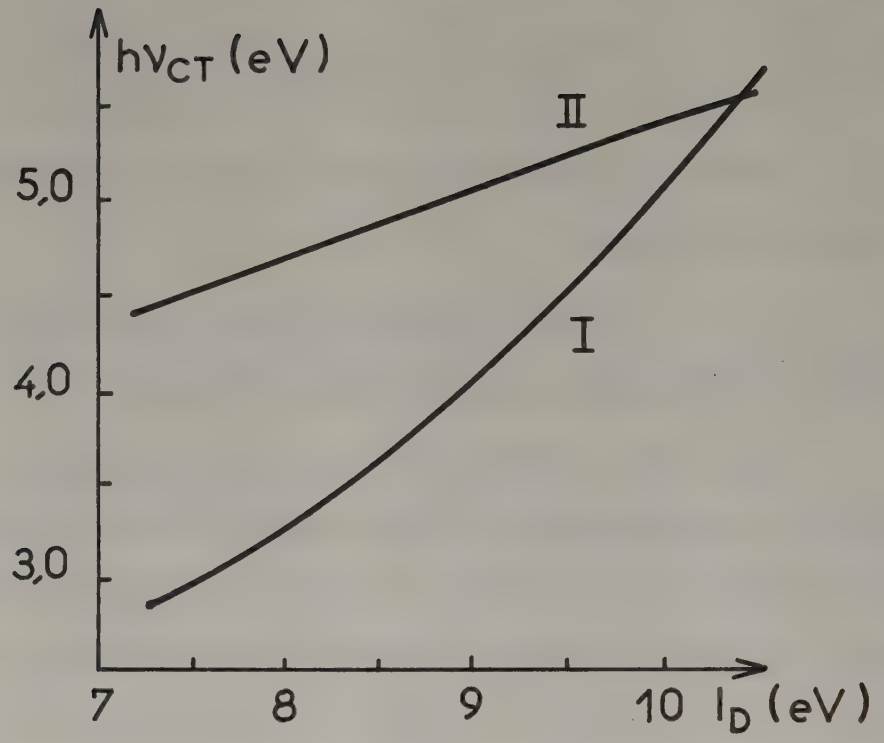


FIGURE 7 : Energie de transition $h\nu_{CT}$ des complexes ! iode - solvant donneur en fonction du potentiel d'ionisation I_D du donneur .

- Les points expérimentaux obtenus dans le cas des " complexes faibles " (Ex : I_2 - π), se placent sur la courbe (I) déterminée à partir de la relation :

$$h\nu_{CT} = I_D - 5,2 + \frac{1,5}{I_D - 5,2}$$

- Les points expérimentaux obtenus dans le cas des " complexes forts " (Ex : I_2 - Amine), se placent sur la courbe (II) déterminée à partir de la relation (5) avec

$S_{01} = 0,3$, $\beta_0 = 2,5$ eV et $C_1 = 6,9$ eV.

courbe théorique déterminée à partir de la relation de BRIEGLEB lorsque $C_1 = 5,2$ eV et $C_2 = 1,5$ eV :

$$h\nu_{CT} = I_D - 5,2 + \frac{1,5}{I_D - 5,2}$$

Cependant, lorsque le solvant-donneur est une amine, les points expérimentaux ne vérifient pas cette dernière relation, quelle que soit la valeur attribuée à C_1 et à C_2 (voir figure 7) .

En fait, il faut bien remarquer que cette relation a été établie en faisant l'hypothèse qu'à l'état fondamental la contribution de la structure ionique est peu importante . On dit alors que l'on a affaire à un " complexe faible " ; les complexes I_2 - π sont de ce type et vérifient la relation de BRIEGLEB .

Lorsque le donneur est une amine, la contribution de la structure ionique à l'état fondamental n'est plus négligeable. L'interaction de résonance est beaucoup plus importante . Les complexes I_2 - n (l'électron provient de l'atome d'azote de l'amine) sont des " complexes forts " . Pour de tels complexes, les approximations établies au paragraphe B, ne conviennent plus .
On a établi une autre expression théorique à partir de la méthode de variation (18) :

$$h\nu_{CT} = W_E - W_N = \left\{\frac{W_1 - W_0}{1 - S_{01}^2}\right\}\left\{1 + \frac{4\beta_0\beta_1}{(W_1 - W_0)^2}\right\}^{1/2} \qquad (5)$$

dans laquelle :

$W_1 - W_0 = I_D - C_1$; S_{01} , β_0 et β_1 ont les significations données précédemment .

Sur la figure 7, on peut constater que plus les complexes CT sont " forts ", plus la pente des droites est inférieure à l'unité, alors que pour les complexes faibles la pente est voisine de la valeur théorique de 1 . La valeur de la pente constitue donc une mesure de l'interaction de résonance .

D - Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 .

La valeur des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 qui apparaissent dans les équations 4 et 5, permet de classer théoriquement la force des complexes. Dans le cas de l'iode ,W.B. PERSON (19) a montré que l'on pouvait évaluer à partir de considérations " à priori ", la valeur de ces paramètres :

L'intégrale de recouvrement S_{01} , déterminée à partir de données théoriques (20), est de l'ordre de 0,1 dans le cas des complexes faibles I_2 - π, alors que dans le cas des complexes forts I_2 - n (solvant aminé),S est peu différent de 0,3 . Par ailleurs, on peut remarquer que dans l'équation 5 la valeur de S_{01} modifie très peu la fréquence du maximum d'absorption .

Le paramètre β_0 ($\beta_0 = H_{01} - W_0 S_{01}$) n'est pas évalué avec précision par PERSON, mais il est vraisemblable, selon cet auteur, que la valeur de β_0 augmente d'autant plus que le donneur et l'accepteur s'approchent plus près l'un de d'autre. Cette distance d'approche, qui est approximativement égale à la distance de WAN DER WAALS dans le cas de complexes faibles (I_2 - π : $r_{AD} \sim 3,65$ Å), peut devenir beaucoup plus petite dans

la cas des complexes forts (I_2 - amine : $r_{AD} \sim 2,3$ Å) , ce qui conduit à des valeurs de β_0 beaucoup plus grande .

Le paramètre C_1 est défini par l'expression :

$$C_1 = E_A + Y_1 + Y_0$$

Une discussion sur les valeurs possibles de C_1 revient à déterminer $Y_1 + Y_0$, puisque l'on connait avec assez de précision l'affinité électronique de l'iode moléculaire .

$$(E_A (I_2) \sim 1,7 \text{ eV (19)} .$$

La valeur de l'énergie Y_1 est donnée par l'expression $Y_1 = V + \frac{e^2}{r}$, dans laquelle V est l'énergie de liaison de l'état ionique et $\frac{e^2}{r}$ l'énergie coulonbienne . PERSON estime la valeur de V entre 0,2 et 0,5 eV dans le cas des complexes faibles et à environ 1 eV dans le cas des complexes forts . Pour déterminer l'énergie coulonbienne, il suffit de déterminer la distance r entre la charge négative qui est centrée sur l'accepteur et la charge positive sur le donneur .

Dans le cas des complexes I_2 - Amine, r est estimé, à partir de mesures cristallographiques à l'état solide, à 3,7 Å .

Dans le cas des complexes I_2 - π , on considère généralement deux modèles de complexes : un modèle dans lequel la molécule d'iode est perpendiculaire au cycle benzénique et un autre modèle dans lequel la molécule d'iode est parallèle au plan du cycle . Dans le premier cas, PERSON propose la valeur de 5 Å et dans le second cas la valeur de 3,7 Å . Les valeurs de Y_1 calculées à

partir des valeurs de V et de $\frac{e^2}{r}$ sont alors les suivantes :

I_2 - Amine : $Y_1 = - 4,9$ eV

I_2 - $\pi \perp$: $Y_1 = - 3,2$ eV

I_2 - π // : $Y_1 = - 4,2$ eV

Le terme Y_0 , qui représente l'énergie de stabilisation de la structure non liante, est supposé petit et négatif dans le cas des complexes faibles . Il devient positif dans le cas des complexes forts .

Type de complexe		S_{01}	β_0 (eV)	C_1 (eV)	Réf.
I_2 - π C.T.C. faible (D: Aromatique)	Expér.	0,1	- 0,6	5,2	21,22
	Calculé $\perp$	0,1		4,2	22
	Calculé //	0,1		5,9	22
I_2 - n C.T.C. fort (D: Amine)	Expér.	0,3	- 2,5	6,9	22
		0,3	- 2,14	8,2	21
	Calculé	0,3		7,3	22

- TABLEAU 3 -

Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 .

Sur le tableau 3 , nous avons porté les valeurs des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 , déterminés d'une part à partir des considérations précédentes et d'autre part, à partir des mesures expérimentales de différents auteurs . On remarquera que l'accord

entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est généralement satisfaisant .

II - PHOTOCHIMIE DE L'IODE EN SOLUTION

La photochimie de l'iode en solution est particulière en ce sens que l'espèce réactive, formée à la suite d'une excitation photonique, n'est jamais la molécule d'iode à l'état excité mais l'atome d'iode puisque l'absorption d'un photon porte la molécule dans un état dissociatif . En conséquence, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la photodissociation de l'iode moléculaire dans différents solvants, puis à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'iode atomique en solution .

A - Etude de la photodissociation de l'iode dans les solvants non polaires .

1° - Rendement quantique de photodissociation. Effet cage .

RABINOVITCH et WOOD (23) , ont été les premiers à constater qu'en éclairant très fortement une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone ou dans l'hexane, il se produisait une diminution très faible de la densité optique de l'iode alors qu'à l'obscurité celle-ci reprenait sa valeur initiale . Ils ont attribué cet effet à la dissociation des molécules d'iode en atomes suivi d'une recombinaison suivant le mécanisme :

$$I_2 \xrightarrow{h\nu} I + I \qquad 2\,\Phi\, J_{abs}$$

$$I + I \longrightarrow I_2 \qquad k$$

dans lequel Φ est le rendement quantique de photodissociation; J_{abs}, l'intensité lumineuse absorbée et k la constante de vitesse de recombinaison des atomes d'iode . RABINOVITCH et WOOD, constatant que le rendement quantique en solution est très inférieur à celui que l'on mesure en phase gazeuse (et qui est égal à l'unité) proposent, pour expliquer cet effet, la théorie de l'effet cage (24) .

Selon cette théorie, la molécule prédissociée serait entourée d'une cage de molécules de solvant s'opposant à la séparation en deux atomes et favorisant au contraire leur recombinaison en dissipant l'énergie responsable de la prédissociation .

Cependant, la notion d'effet cage reste floue. A partir de 1950, R.M. NOYES (25) précisera ce modèle en distinguant deux processus de recombinaison des atomes d'iode :

- la recombinaison des atomes d'iode qui s'effectue à l'intérieur de la cage de solvant est appelé " Recombinaison primaire " ou encore " Recombinaison géminée " pour indiquer que ce processus se produit à partir d'atomes-parents issus d'une même molécule . Cette recombinaison s'effectue en un temps de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} s.

- Les atomes d'iode qui ont reçu suffisamment d'énergie pour franchir la cage de solvant, diffusent dans la solution et se reconbinent avec des atomes d'iode non parent. Ce processus est appelé " Recombinaison secondaire " .

Effectivement, lorsque l'on éclaire la solution d'iode avec des radiations de grande longueur d'onde (faible énergie d'ex-

citation), on constate que le rendement quantique est plus faible que lorsque cette même solution est irradiée par de courtes longueurs d'onde (26) . De même lorsque l'on augmente la viscosité du solvant, le rendement quantique diminue (27) . En effet, la diffusion des atomes d'iode étant beaucoup plus faible, la probabilité d'une recombinaison géminée est accrue par rapport à la probabilité d'une recombinaison secondaire .

Le développement des techniques de spectroscopie par éclair a permis de préciser les phénomènes observés précédemment.

MARSHALL et DAVIDSON (28), ont évalué Φ et k en étudiant en spectroscopie par éclair, la vitesse de reconbinaison des atomes d'iode dans des solvants tels que l'heptane et le tétrachlorure de carbone. Cependant, leurs mesures sont peu précises à cause de l'importance de la durée de l'éclair d'excitation par rapport à la vitesse de recombinaison des atomes d'iode .

En 1956 STRONG et WILLARD (29) améliorent la précision des mesures en tenant compte de la lumière diffractée par la lampe à éclair .

ADITYA et WILLARD (30) réalisent en 1957 des mesures systématiques dans le tétrachlorure de carbone puis dans l'hexane, l'heptane et le décane . Ils constatent que la vitesse de recombinaison est indépendante de la longueur de la chaine des alcanes .

Les valeurs du rendement quantique de photodissociation et des constantes de vitesse de recombinaison des atomes d'iode dans le tétrachlorure de carbone et dans les alcanes déterminés par ces différents auteurs ont été regroupées dans le tableau 4 .

CCl_4		$n\text{-}C_6H_{14}$		$n\text{-}C_7H_{16}$		$n\text{-}C_{10}H_{22}$	Réf.
Φ	$k \times 10^{-10}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Φ	$k \times 10^{-10}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Φ	$k \times 10^{-10}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k \times 10^{-10}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	
0,14	0,84	0,59 0,37	1,76		1,2		(28)
0,19	0,72			0,41	2,2		(29)
0,13	0,57 0,69		1,8		1,4	1,6	(30)

- TABLEAU 4 -

Rendement quantique primaire de photodissociation et constante de vitesse de recombinaison k de l'iode dissous dans le tétrachlorure de carbone et dans quelques alcanes .

Enfin en 1974, EISENTHAL et Coll (37), en utilisant un laser à mode bloqué fournissant des impulsions lumineuses de quelques picosecondes,ont observé directement la recombinaison géminée et la recombinaison secondaire des atomes d'iode dissous dans le tétrachlorure de carbone . Leurs mesures montrent que le premier processus a une durée de vie d'environ 200 picosecondes alors que le second processus dure beaucoup plus longtemps .

2° - Absorption des espèces transitoires attribuées aux complexes transfert de charge de type atome d'iode- solvant .

La spectroscopie par éclair a permis également de mettre en évidence la formation d'espèces transitoires consécutives au processus de photodissociation .

DONNEUR	I_D (eV)	SOLVANT	λ_{MAX} (nm)	$h\nu_{CT}$ (eV)	ϵ^{*}_{MAX} $M^{-1}cm^{-1}$	
Mésitylène	8,39	Mésitylène	590	2,10	2.600	STRONG et Coll. (32)(33)
P.xylène	8,44	P.xylène	570	2,39	1.300	
O.xylène	8,56	O.xylène	570	2,18	1.600	
Toluène	8.82	Toluène	520	2,39	1.500	
Benzène	9,25	Benzène	495	2,48	1.600	
Iodure d'Ethyle	9,33	Cyclohexane	475	2,60	3.600	GOVER et PORTER (35)
Ether	9,53	Ether	> 430	< 2,88		
Bromure d'Ethyle	10,29	Cyclohexane	395	3,14	530	
Ethanol	10,48	Ethanol	390	3,18	1,900	
Méthanol	10,85	Méthanol	390	3,18	17.000	
Eau	12,59	Eau	390	3,18	2.800	

* ϵ est calculé en supposant que l'espèce responsable de l'absorption transitoire se désactive avec une constate de vitesse contrôlée par la diffusion .

- TABLEAU 5 -

Longueur d'onde du maximum d'absorption du complexe transfert de charge iode atomique-solvant .

Ainsi en 1959 RAND et STRONG (32) voulant mesurer le rendement quantique de dissociation de l'iode dans le benzène, constatent l'apparition aux environ de 500 mm d'une absorption transitoire qui n'avait jamais été observée précédemment . Considérant que l'atome d'iode a une affinité électronique supérieure à celle de la molécule :

(E_A (I) = 3,075 $\pm$ 0,005 eV (10) et E_A (I_2) = 1,7 $\pm$ 0,5 eV (19))

ces auteurs attribuent cette bande d'absorption à un spectre de transfert de charge entre l'iode atomique et une molécule de benzène . Le mécanisme de formation et de disparition de ce complexe serait le suivant :

$$I + \text{Benzène} \rightleftharpoons I.\ \text{Benzène}$$

$$2\ I.\ \text{Benzène} \longrightarrow I_2 + \text{Benzène}$$

En 1960 STRONG, RAND et BRITT (33) réalisent le même type d'expériences, dans d'autres solvants aromatiques dérivés du benzène, tels que l'o-xylène, le p-xylène, le toluène et le mesitylène .

Ils observent, comme dans le cas du benzène, des absorptions transitoires qu'ils attribuent à des complexes par transfert de charge I. solvant aromatique . Ils vérifient également que la fréquence du maximum d'absorption diminue avec le potentiel d'ionisation du solvant, conformément à la théorie de MULLIKEN .

Les résultats expérimentaux concernant ces solvants sont rassemblés sur le tableau 5 .

Ultérieurement STRONG et PERANO (34) déterminent la constante de formation des complexes I_2.O-xylène et I.O-xylène en

faisant varier la fraction molaire de l'O-xylène en solution dans le tétrachlorure de carbone.

En faisant varier la température, ils déterminent également l'enthalpie de formation du complexe .

Les valeurs obtenues :

	I.O-xylène	I_2.O-xylène
K (25°C) $_{(M^{-1})}$	7,4	2,96
ΔH_f	- 4,4 K.cal M^{-1}	- 2 K.cal M^{-1}

sont en accord avec le fait que l'iode à une affinité électronique très supérieure à celle de la molécule .

B - Etude de la photodissociation de l'iode dans les solvants polaires .

Toutes les données expérimentales et théoriques mentionnées précédemment concernent exclusivement les solvants non polaires. Le comportement photochimique de l'iode dissous dans les solvants polaires est encore mal connu . L'une des difficultés rencontrées lors de l'étude de la photodissociation de l'iode dans ces solvants est dûe au fait que la dissolution est inévitablement accompagnée de la formation d'ions iodures . Ces derniers, même en quantité très faible, s'associent non seulement avec l'iode moléculaire à l'état fondamental en donnant I_3^- , mais aussi avec l'iode atomique pour former l'ion radical I_2^- . Dans ces conditions, l'identification des absorptions transitoires qui apparaissent en spectroscopie

par éclair devient très délicate .

A notre connaissance, le premier travail important a été réalisé par GOVER et PORTER (35).Utilisant la spectroscopie par éclair, ces auteurs étudient en détail la photodissociation de l'iode dissous dans des solvants polaires tels que l'eau, une série d'alcools, ainsi que leurs dérivés halogénés. Comme dans le cas des solvants non polaires, les absorptions transitoires observées sont attribuées à des transitions de transfert de charge entre l'iode atomique issu de la photodissociation et le solvant . Les résultats de leurs mesures sont rassemblés sur le tableau 5 .

Ultérieurement, FAURE et SOULIGNAC (36) étudient dans le cas des solutions aqueuses le comportement cinétique de l'absorption transitoire déjà observée par PORTER. Ils constatent que la cinétique de disparition obéit à une loi du 2ème ordre dont la constante de vitesse est indépendante de la force ionique de la solution . Ils en déduisent que la réaction bimoléculaire se fait à partir d'espèces non chargées, ce qui, selon ces auteurs, confirme l'attribution de cette bande d'absorption à un complexe $I.H_2O$.

Cependant, il faut remarquer que dans le cas de l'eau, du méthanol et de l'éthanol, la longueur d'onde du maximum d'absorption des bandes attribuées aux complexes I. solvant est toujours égale à 390 nm en dépit de larges variations du potentiel d'ionisation du solvant (voir tableau 5) . Ce fait expérimental semble être en contradiction avec l'une des propriétés caractéristiques des complexes moléculaires .

Par ailleurs, l'ion complexe I_2^- (que nous étudierons en détail au paragraphe III B) présente un spectre d'absorption dont le maximum est situé à 385 nm. Il est étonnant de constater que des espèces aussi différentes que les complexes I.H_2O ou I.alcools et l'ion complexe I_2^- présentent des spectres d'absorption aussi semblables .

C - Application de la théorie de MULLIKEN aux complexes Iodeatomique.Solvant. Calcul des paramètres S_{01},β_0 et C_1.

La théorie simplifiée des complexes par transfert de charge que nous avons exposé dans le cas de l'iode moléculaire, s'applique sans modification essentielle lorsque l'accepteur d'électron est l'iode atomique. La question a été abordée en premier par W.B. PERSON (22) puis revue très récemment par R.E. BÜLHER (19) qui examine sous un angle critique tous les résultats expérimentaux déjà publiés .

Ces auteurs constatent que dans le cas des complexes I - π , l'énergie qui correspond au maximum d'absorption varie presque linéairement en fonction du potentiel d'ionisation du solvant, mais que la pente est de 0,50, alors que dans le cas des complexes I_2 - π elle est de 0,87 . Ceci montre que le complexe I - π est plus " fort " que le complexe I_2 - π . Par contre, les énergies qui correspondent au maximum d'absorption des complexes " I - solvants hydroxylés " ne vérifient pas les prévisions théoriques .

Ces auteurs constatent également que la relation de BRIEGLEB (relation 4), déjà établie dans le cas des complexes " faibles ", ne peut s'appliquer aux complexes I.solvant et qu'il faut utiliser la relation 5 qui peut s'écrire selon BÜLHER sous la forme :

$$h\nu_{CT}^{\ 2} = \gamma_0 I_D^{\ 2} - \gamma_1 I_D + \gamma_2 \qquad (6)$$

avec :

$$\gamma_0 = |I - S_{01}|^2$$

$$\gamma_1 = |2 C_1 + 4 \beta_0 S_{01}| \gamma_0$$

$$\gamma_2 = |C_1^{\ 2} + 4 \beta_0^{\ 2} + 4 \beta_0 S_{01} C_1| \gamma_0$$

En utilisant une méthode des moindres carrés, BÜLHER détermine, à partir de l'équation 6, les courbes théoriques qui recouvrent au mieux les points expérimentaux. A l'aide de telles courbes optimisées , il détermine S_{01} , β_0 et C_1 dans le cas des complexes I - π seuls et dans le cas de l'ensemble des complexes I - π , RX, ROH . (voir tableau 6) .

COMPLEXES	S_{01}	β_0 (eV)	C_1 (eV)	Réf .
I - π	0,2 ± 0,1	- 1,0 ± 0,1	8,0 ± 0,5	19
	0,1	- 1,02	8,0	21
I - π,RX,ROH	0,1	- 1,12	8,6	21

- TABLEAU 6 -

Valeurs expérimentales des paramètres S_{01} ,β_0 et C_1 dans le cas des complexes I - π; I - π,RX, ROH .

La comparaison des tableaux 3 et 6 montre que les complexes I - π , I - RX,I-ROH, constituent une classe intermédiaire entre les complexes faibles I_2 - π et les complexes forts I_2 - n (l'électron n provenant d'un donneur aminé).

III - SPECTROSCOPIE ET PHOTOCHIMIE DES ESPECES IONIQUES DE L'IODE EN SOLUTION

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le comportement photochimique de l'iode dans les solvants polaires fait intervenir le plus souvent les espèces ioniques de ce composé. Ainsi, l'iode atomique, issu de la photodissociation de l'iode moléculaire, coexiste principalement avec les ions I^- , I_2^- et I_3^- .

L'objet de ca paragraphe est de montrer que ces espèces ioniques présentent , en solution, des caractéristiques spectroscopiques et un comportement photochimique très différents de l'iode atomique et moléculaire .

A - Spectroscopie des ions iodures en solution (37).

En solution aqueuse, le spectre d'absorption des ions iodurés présente deux maximums situés à 223 nm (126,6 $K_{cal}\ M^{-1}$) et 195 nm (147,8 $K_{cal}\ M^{-1}$) (voir figure 8). L'énergie séparant ces deux bandes d'absorption correspond approximativement à la différence d'énergie entre les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ de l'iode atomique en phase gazeuse (38) . Ceci suggère que le processus de l'absorption de la lumière par un ion iodure conduit à la formation d'un atome d'iode et à l'éjection d'un électron .

$$I^-_{aq.} \xrightarrow{h\nu} I_{aq.} + e^-_{aq.}$$

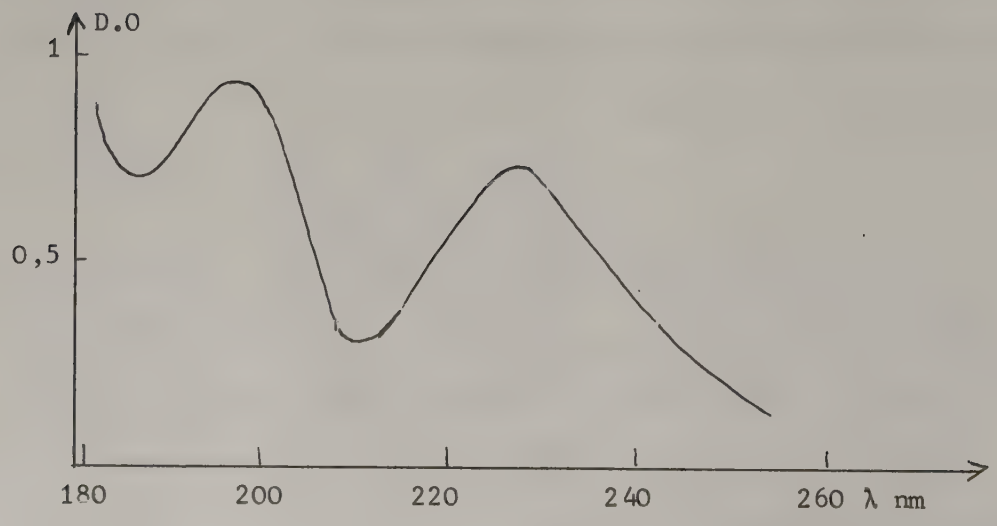
Le potentiel d'ionisation de l'ion iodure, en phase gazeuse, étant de l'ordre de 74 $K_{cal}\ M^{-1}$ (39), on constate qu'en solution aqueuse il faut fournir une énergie supplémentaire d'environ 52 $K_{cal}\ M^{-1}$ pour extraire l'électron .Ce type de transition qui correspond au transfert d'un électron de l'anion vers le solvant est appelé " spectre de transfert de charge au solvant " (C.T.T.S)(40).

Il se distingue des autres spectres de transfert d'électron (tels que les complexes par transfert de charge intramoléculaire ou intermoleculaire) par des propriétés particulières .

La longueur d'onde du maximum d'absorption d'un spectre C.T.T.S se déplace de quelques dizaines d'angstroms seulement selon le solvant utilisé, la température, la pression, le mélange de solvants, la concentration en sels ajoutés .... (voir le tableau 7 récapitulatif). Ces effets spécifiques de l'environnement caractérisent la nature C.T.T.S. du spectre d'absorption de l'ion I^- .

Différentes théories (41)(42)(43), ont été proposées pour expliquer la variation de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction du changement de l'environnement de l'ion ;
Ainsi, SMITH et SYMON (42) ont proposé un modèle dans lequel l'électron éjecté occuperait l'espace libre entre l'atome et les molécules de solvant. En traitant ce modèle comme celui d'un " électron dans une boite " SMITH et SYMON montrent que l'énergie de la transition E_{MAX} varie inversement avec le rayon r_c de la cavité du solvant, selon l'expression :

$$E_{MAX} = h\nu_{CTTS} \simeq I_D + \frac{h^2}{8m\, r_c^2}$$



- FIGURE 8 -

Spectre d'absorption de l'ion I^- en solution aqueuse .

B -Photochimie des ions iodures en solution .

Lorsque l'on éclaire dans sa bande d'absorption une solution aqueuse d'ions iodurés, on constate qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se forme de l'iode moléculaire . Ce processus est d'autant plus favorable que la solution est plus acide (49). La réaction globale est représentée par :

$$2\ I^- + 2\ H^+ \xrightarrow{h\nu} I_2 + H_2 \ .$$

De très nombreux mécanismes (45) ont été proposés pour préciser les étapes intermédiaires de la réaction précédente, mais le mécanisme détaillé a été établi depuis peu de temps à la suite de travaux expérimentaux de JORTNER, OTTOLENGI et STEIN (46) .

1° - Etude en irradiation continue .

En irradiant en continu des solutions aqueuses d'ions I^- en présence de méthanol, d'éthanol ou d'isopropanol, ces auteurs ont montré que le rendement quantique de formation de l'hydrogène augmente avec la concentration en ions H^+ et en alcool. Lorsque le pH de la solution est inférieur à 2,5 et que la concentration en alcool est suffisante, le rendement quantique atteint une valeur limite de 0,3. Ces auteurs suggèrent alors que l'absorption de la lumière conduit à la formation d'un ion iodure excité qui se dissocie en électron solvaté et en iode atomique (47) .

$$I^-_{aq.} \underset{}{\overset{h\nu_{CTTS}}{\rightleftharpoons}} I^{*\,-}_{aq.} \longrightarrow I. + e^-_{aq.} \xrightarrow{H^+} I + H \xrightarrow{ROH} I + H_2 + RO.$$

Ce mécanisme permet d'expliquer l'effet du pH et de la

concentration en alcool : les ions H^+ réagissent avec l'électron solvaté pour donner des atomes d'hydrogène qui réagissent eux mêmes avec l'alcool pour former de l'hydrogène moléculaire . Ces deux réactions sont en compétition avec les processus de recombinaison qui redonnent l'ion I^- à l'état fondamental .

2° - Etude en spectroscopie par éclair .

La photochimie des ions iodures en solution a été étudiée également en spectroscopie par éclair. Cette technique a permis de mettre en évidence les absorptions transitoires d'espèces intermédiaires telles que I_2^- et e^-_{aq} qui sont directement reliés au mécanisme que nous venons de décrire .

GROSSWEINER et MATHESON (48), en excitant des solutions aqueuses d'ions iodures, constatent qu'il apparait une absorption transitoire très importante dans la région spectrale 350 - 400 nm . Se référant à des travaux STOTTLEMYER(49), ces auteurs attribuent cette absorption à l'ion radical I_2^- et estiment que le coefficient d'extinction maximum de I_2^- à 385 nm est de $15.600 \pm 3.000\ M^{-1}cm^{-1}$. Ils montrent que I_2^- est une espèce secondaire se formant à partir de l'équilibre :

$$I + I^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I_2^- \qquad K = \frac{k_1}{k_2} \geqslant 1{,}2.10^4\ M^{-1}$$

L'ion I_2^- disparait ensuite par l'ensemble des trois réactions bimoléculaires :

$$I + I \longrightarrow I_2 \qquad k_3$$

$$I + I_2^- \longrightarrow I_3^- \qquad k_4$$

$$I_2^- + I_2^- \longrightarrow I_3^- + I^- \qquad k_5$$

l'importance relative de chacune de ces réactions dépendant de la concentration en ions I^- (50). Ultérieurement, on a constaté (51) que dans l'éthanol, l'ion I_2^- présentait dans le proche infrarouge une seconde bande d'absorption d'intensité plus faible ayant un maximum à 740 nm .

Par ailleurs, MATHESON, MULAC et RABANI (52) ont montré qu'en excitant des solutions aqueuses dégazées d'ions I^- en présence de 0,2 M de méthanol il apparaissait à 670 nm une bande d'absorption qu'ils identifient, en se référant aux travaux en radiolyse pulsée de HART et BOAG(53), à l'électron solvaté.

C - Spectroscopie des ions triiodures en solution.

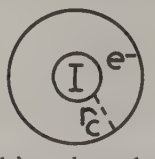
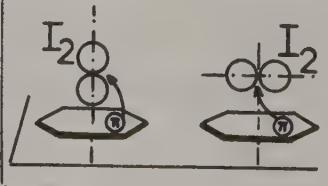
L'ion I_3^- est un ion complexe qui se forme à partir de I_2 et I^- , selon la réaction d'équilibre :

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

Son spectre d'absorption en solution aqueuse (voir figure 9) présente deux maximums situés à 353 nm et 287 nm dont les coefficients d'extinction moléculaire respectifs sont de 25.400 et 40.000 $M^{-1}cm^{-1}$ (54). Ces valeurs importantes de ϵ_{MAX} indiquent une très forte probabilité de transition qui selon FRIEDMAN (55) peut provenir soit du transfert d'un électron du complexe $I_2 - I^-$ vers le solvant, soit d'un transfert d'électron intramoléculaire .

Par ailleurs, SMITH et SYMON (56) constatent que lorsque l'on change de solvant, les maximums d'absorption de l'ion I_3^- se déplacent très peu et ne vont pas dans le même sens que le déplacement observé dans le cas du spectre C.T.T.S des ions I^- . MEYERTEIN et TREININ (57) confirment les résultats précedents et concluent que le spectre d'absorption de l'ion I_3^- est dû à des transitions électroniques internes de type accepteur-donneur .

$$(I_2 - I^-)_{aq.} \xrightarrow{h\nu} (I_2^- - I)_{aq.}$$

	Absorption due à un Transfert de Charge au Solvant (C.T.T.S)	Absorption due à un Complexe Transfert de Charge (C.T.C)	
		Intermoléculaire	Intramoléculaire
	SOLVATATION	COMPLEXATION $A + D \rightleftarrows AD$	K_{AD}
Exemple type	I^-, e^-... en solution	I_2 + Benz. $\rightleftarrows$ I_2.Benz.	$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$
Transition Electronique	I^- solv. $\xrightarrow{h\nu}$ I.solv.$^-$	$[A...D] \xrightarrow{h\nu} [A^- D^+]$	$I_2 - I^- \xrightarrow{h\nu} I_2^- - I$
	$E_{max.} = h\nu \simeq I_D + \frac{h^2}{8mr_c^2}$	$E_{max.} = h\nu = I_D - E_A - \Delta$	
Effet de Solvant	E_{max} varie de quelques K_{cal} avec le solvant. (pas de corrélation simple)	- Bande du transfert de charge : $E_{max.}$ peut varier de plusieurs K_{cal} en fonction de I_D. - Bande de l'accepteur: " Déplacement vers le bleu "	peu d'effet .
Mélange de Solvant	Déplacement de Bande $I^-S + S' \rightleftarrows I^-S' + S$; $I^-S \xrightarrow{h\nu} I.S^-$; $I^-S' \xrightarrow{h\nu} I.S'^-$	Changement de bandes (points isobestiques)	peu d'effet
Effet de T°	$\frac{dE_{max}}{dT} < 0$	$\frac{dE_{max}}{dT} = 0$, $\frac{dK_{AD}}{dT} < 0$	$\frac{dE_{max}}{dT} = 0$, $\frac{dK_{AD}}{dT} < 0$
Effet de sels	$\frac{dE_{max}}{dC} > 0$	$\frac{dE_{max}}{dC} = 0$	$\frac{dE_{max}}{dC} = 0$
Structure	 Solvant Sphère de solvatation		Linéaire

- TABLEAU 7 -

Caractéristiques spectroscopiques des transitions de transfert de charges au solvant (CTTS) et des transitions dues à des complexes transfert de charge (CTC) intermoléculaire et intramoléculaire .

D - Photochimie des ions triiodures en solution .

Le processus consécutif à l'absorption d'un photon par l'ion triiodure en solution est la photodissociation de l'espèce excité $I_2^- - I$ en I_2^- et I_2 .

$$(I_2 - I^-)_{aq.} \xrightarrow{h\nu} (I_2^- - I)_{aq.} \longrightarrow I_{aq.} + I_2^-{}_{aq.}$$

En effet, TREININ (57) a calculé que la seconde étape de ce mécanisme devait être exothermique et par conséquent énergétiquement probable. Effectivement, en excitant par photolyse éclair des solutions aqueuses d'ions I_3^-, GROSSWEINER et MATHESON (50) ont observé l'apparition d'une espèce transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 395 nm. Les caractéristiques spectroscopiques et cinétiques de cette espèce étant tout a fait semblables à celles de l'espèce transitoire observée dans le cas de la photolyse des ions I^- , ces auteurs l'ont identifiée à I_2^- .

Cependant, il faut bien observer que la photolyse des ions I^- conduit à la formation de l'ion radical I_2^- par une réaction thermique secondaire, alors que l'étude de la photolyse des ions I_3^- montre que I_2^- se forme directement par photodissociation .

Sur le tableau 7, nous avons rassemblé différentes caractéristiques spectroscopiques de CTC intermoléculaires et intramoléculaires . Ce tableau peut servir de manière pratique, dans une étude spectroscopique des halogènes en solution, pour identifier la nature d'une transition .

- CHAPITRE II -

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DE L'IODE EN SOLUTION AQUEUSE. MISE EN EVIDENCE DU COMPLEXE PAR TRANSFERT DE CHARGE $I - H_2O$.

--- oO---

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

A - Préparation des Solutions .

La solubilité de l'iode dans l'eau est relativement faible; elle est de 0,3 gr/l à 20°C (58), ce qui correspond à une concentration de 10^{-3}M. Les solutions aqueuses d'iode sont préparées dans une verrerie inactinique en dissolvant des cristaux d'iode resublimés sous vide dans de l'eau bi-permutée .

Au cours de la dissolution de l'iode, il apparait en faible quantité des ions I^- provenant principalement de la réaction d'hydrolyse de l'iode :

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows I^- + H^+ + I\,OH$$

Par ailleurs, différents auteurs (59) ont remarqué que l'oxygène de l'air favorisait également la formation d'ions I^- et pour prévenir cet effet travaillaient sous atmosphère d'azote.

Pour pallier à l'instabilité des solutions d'iode dans le temps, toutes les expérimentations ont été réalisées à partir de solutions fraichement préparées .

B - Spectre d'absorption des solutions aqueuses d'iode et d'ions triiodures .Equilibre entre $|I_2|$, $|I^-|$ et $|I_3^-|$.

Le spectre d'absorption de l'iode en solution aqueuse est représenté sur la figure 9. Le coefficient d'extinction moléculaire du maximum d'absorption situé à 460 nm est égal à 746 M^{-1} cm^{-1} (54). En présence d'ion I^-, l'ion complexe I_3^- se forme suivant la réaction d'équilibre bien connue :

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \quad K_{I_3^-} = 714\ M^{-1} \text{ à } 25°C \qquad (54)$$

L'ion I_3^- possède dans le proche ultra-violet, deux bandes d'absorption situées à 353 nm et à 287 nm, dont les coefficients d'extinction moléculaire respectifs sont de 26.400 et 40.000 M^{-1} cm^{-1}(54).

C - Concentration en I_2 , I^- et I_3^- suivant le type de montage utilisé .

Lorsque l'on se sert du montage de spectroscopie par impulsion laser, la longueur du trajet optique de la cellule de mesure est de 5 cm. La concentration en iode est ajustée de manière à obtenir une densité optique d'environ 0,7 à 530 nm sur 5 cm ; 80 % de la lumière actinique d'excitation est ainsi absorbée. Dans ces conditions la concentration en iode est de l'ordre de 3.10^{-4} M . On détermine également par spectrophotométrie la concentration en I_3^- en mesurant la densité optique de la solution à 353 nm.Connaissant $|I_2|$, $|I_3^-|$, ainsi que la constante d'équilibre $K_{I_3^-}$, il est facile de déterminer $|I^-|$. Ainsi pour une concentration en iode de 3.10^{-4} M ,

il se forme toujours au minimum $1,8.10^{-6}$ M d'ions I^- .

Lorsque l'on se sert du montage de spectroscopie par éclair, on utilise une cellule de mesure dont le trajet optique est de 20 cm. Dans ces conditions, les concentrations en I_2 et en I^- doivent être plus faibles ; nous avons utilisé le plus souvent un système qui avait la composition suivante :

$$|I_2| \simeq 8.10^{-5} \text{ M} \quad \text{et} \quad |I^-| < 10^{-6} \text{ M}.$$

Quel que soit le type de montage utilisé, le pH de la solution est sensiblement égal à 5 de sorte que la réaction d'hydrolyse (qui favorise la formation d'iodures) est extrèmement faible. Lorsque l'on veut augmenter la concentration en I^- , on rajoute directement dans la cellule de mesure, à l'aide d'une microseringue, de petites quantités d'ions I^- convenablement diluées . On détermine immédiatement par spectrophotométrie les nouvelles concentrations en I_2 , I^- et I_3^- .

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié les variations de la transmission optique des solutions aqueuses d'iode excitées par la radiation 529 nm émise par le laser à barreau de verre dopé au néodyme doublé en fréquence .

Dans tout le domaine de longueur d'onde exploré, il apparait des absorptions transitoires présentant des caractères très différents . Ceci nous a conduit à déterminer quatre régions spectrales dans lesquelles nous avons examiné en détail le comportement spectroscopique et cinétique des espèces responsables de ces absorptions .

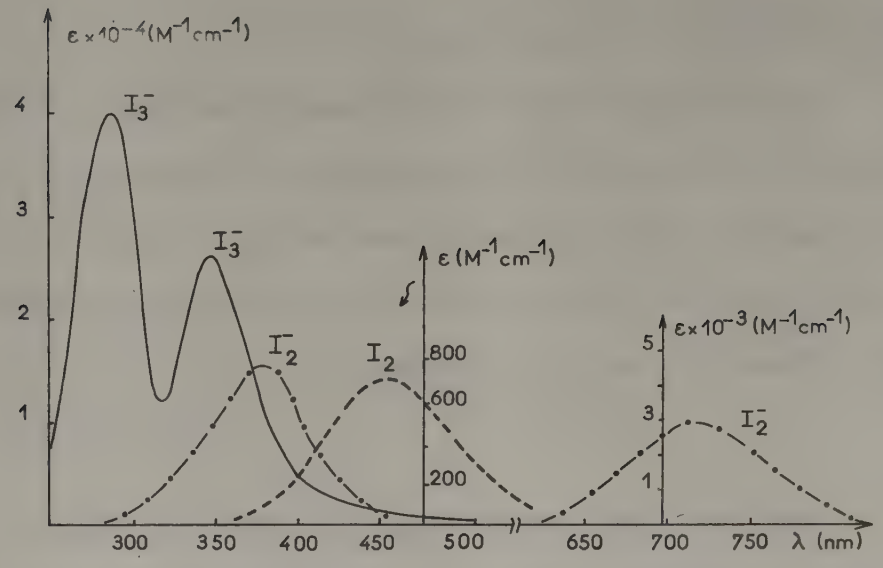


FIGURE 9 : Spectre d'absorption de I_2 et de I_3^- à l'état fondamental (Trait plein). Spectre des absorptions transitoires attribuées à I_2^- (pointillé) .

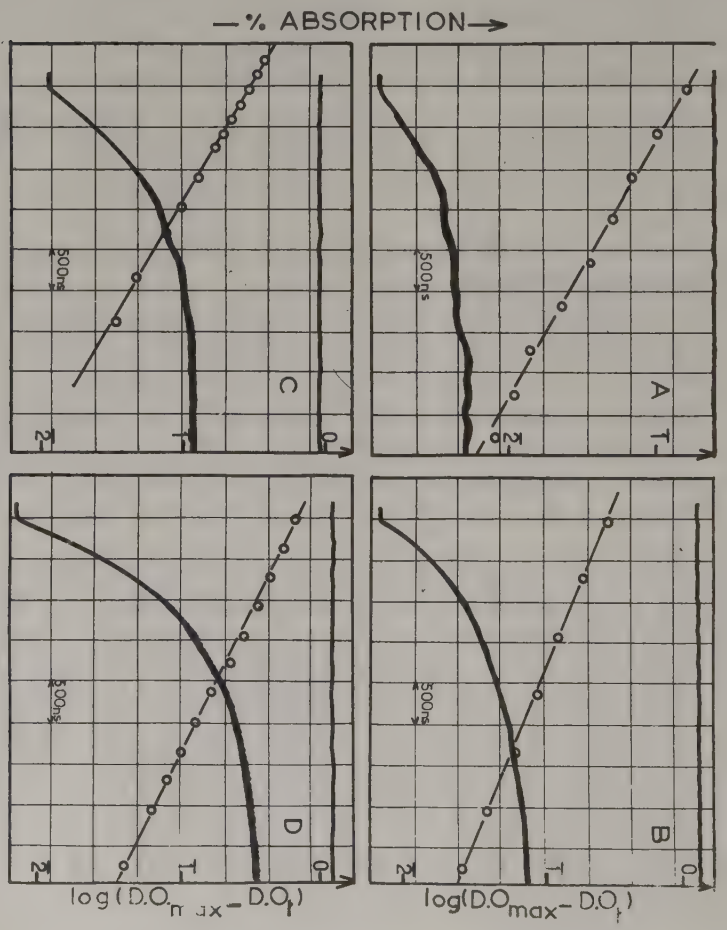


FIGURE 10 : Oscillogramme montrant la formation de l'absorption transitoire attribuée à I_2^- à 385 nm.

Balayage : 500 ns.

$|I_2| \sim 2{,}8.10^{-4}$ M

A - Examen de la Région spectrale 350 - 400 nm .

1° - Spectre d'absorption .

Nous avons observé dans cette région spectrale une absorption transitoire similaire à celle décrite par GOVER & PORTER (35), puis par FAURE, DUPUY et SOULIGNAC (36) et dont le spectre d'absorption représenté sur la figure 9 présente un maximum à 385 nm .

2° - Cinétique de formation, cinétique de disparition des espèces transitoires .

Nous avons constaté tout d'abord, grâce à la très bonne résolution temporelle de l'appareillage, que cette absorption transitoire se formait " lentement " pendant la période obscure qui suit la fin de l'impulsion laser et atteint son maximum en quelques microsecondes (voir figure 10). La cinétique de formation de l'espèce responsable de l'absorption transitoire suit une loi du 1er ordre ainsi qu'on peut s'en rendre compte sur la figure 10 où nous avons porté $\log (DO_{max} - DO_t)$ en fonction du temps .

La cinétique de disparition de l'espèce responsable de cette absorption transitoire a été étudiée avec le montage de spectroscopie par éclair conventionnel et nous avons constaté qu'elle suit une loi du 2ème ordre . Ainsi, en portant $\frac{1}{DO}$ à 385 nm en fonction du temps (voir figure 11), on obtient une droite dont la pente est égale à $\frac{k}{\epsilon_\lambda l}$, k étant la constante de vitesse de disparition , ϵ_λ le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce transitoire à son maximum d'absorption et l la longueur de la cellule qui est de 20 cm. A 385 nm nous avons obtenu $\frac{k}{\epsilon} = 2.10^6$ cm s^{-1} .

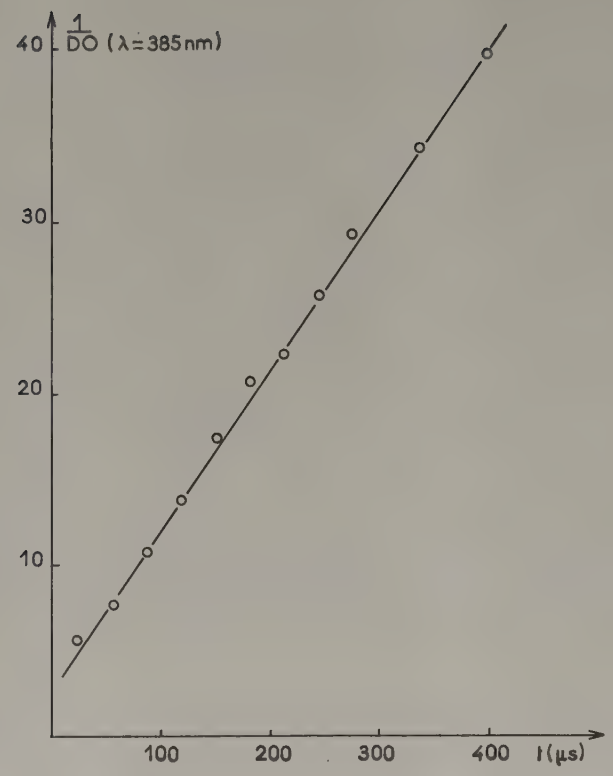


FIGURE 11 : Cinétique de disparition de l'absorption transitoire attribuée à I_2^- à 385 nm .

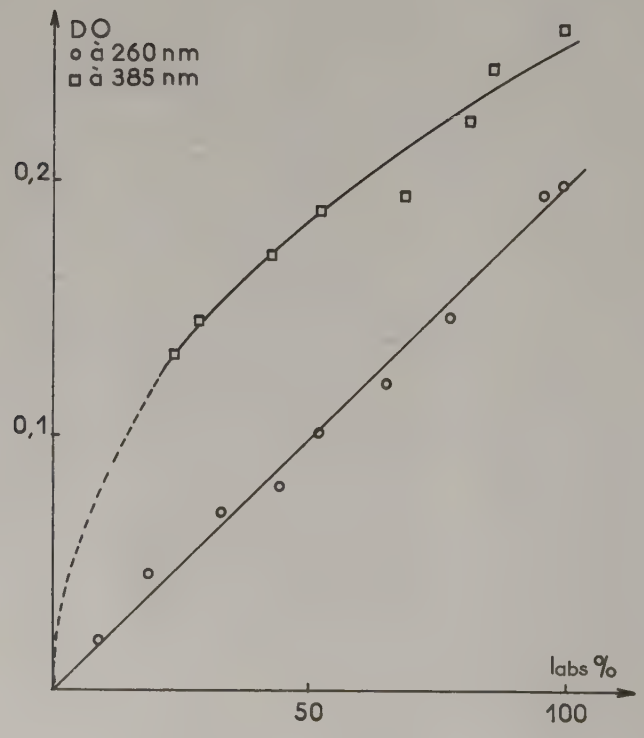


FIGURE 12 : Influence de l'intensité lumineuse absorbée sur la densité optique à 260 nm (variation linéaire)et à 385 nm (variation non linéaire) .

3° - Effet de la concentration en I^- .

L'intensité de l'absorption transitoire est extrèmement sensible à la présence de quelques micromoles d'ions I^- ainsi qu'on peut le constater sur la figure 10 ou nous avons enregistré la diminution de la transmission de la solution à 385 nm en fonction du temps pour plusieurs valeurs de la concentration en I^- . Nous avons constaté que l'intensité de l'absorption transitoire croit avec $|I^-|$, puis finit par atteindre une limite quelle que soit la concentration en I^- .

4° - Effet de l'intensité lumineuse absorbée .

Pour faire varier l'énergie lumineuse absorbée(E_{abs}) par la solution, nous avons modifié l'énergie lumineuse incidente, soit en changeant la valeur de l'énergie de pompage de l'oscillateur, soit en interposant sur le trajet lumineux une combinaison de filtres optiques qui arrêtent une fraction du rayonnement incident.

L'énergie lumineuse absorbée est mesurée à l'aide d'un microcalorimètre. Si on porte la densité optique à 385 nm en fonction de E_{abs} (voir figure 12), on obtient une variation non linéaire . La concentration de l'espèce absorbant à 385 nm n'étant pas directement proportionnelle à E_{abs}, on a une preuve supplémentaire montrant que ce produit ne se forme pas au cours de l'étape photochimique initiale .

5° - Influence de la température sur le spectre d'absorption .

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les spectres d'absorption de certains anions tels que I^- (spectre C.T.T.C) sont sensibles aux variations de température ($\frac{dE_{max}}{dT} < 0$), alors que les spectres d'absorption de complexes transfert de charge (C.T.C.) intermoléculaires ou intramoléculaires se déplaçent très peu en fonction de la température .

Dans le cas des solutions aqueuses d'iode, nous avons constaté que les spectres d'absorption obtenus lorsque la température varie de 20°C à 70°C, présentent dans tous les cas un maximum d'absorption situé à 385 nm .

B - Examen de la Région spectrale 700 - 750 nm .

Il apparait dans cette région spectrale une autre absorption transitoire, dont le spectre représenté sur la figure 9 passe par un maximum à 720 nm . Nous avons constaté que cette absorption transitoire possède un comportement spectroscopique et cinétique identique à celui observé dans la région spectrale 350 - 400 nm . En effet :

- L'absorption transitoire augmente lentement au cours de la période obscure et la cinétique de formation suit une loi du 1er ordre .La pente de la droite obtenue est identique à celle que nous avons mesurée à 385 nm .

- L'intensité de l'absorption transitoire dépend fortement de la concentration en ions I^- présents dans la solution .

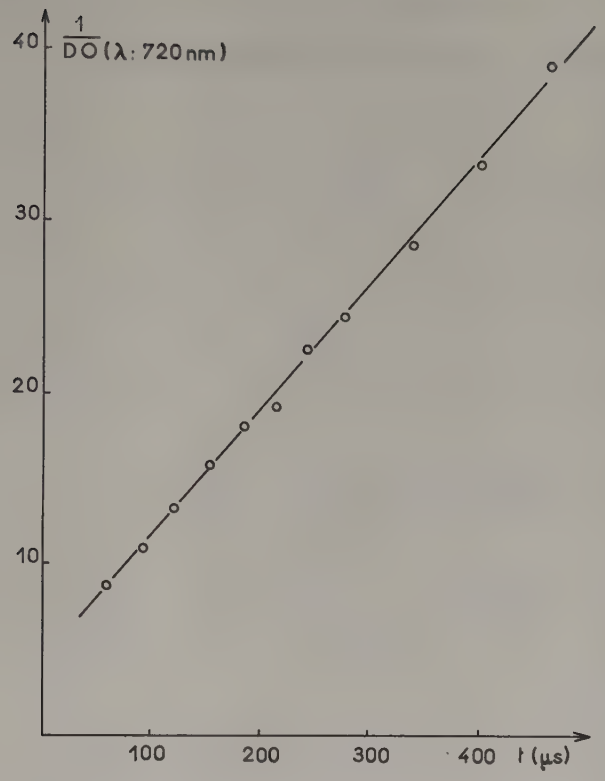


FIGURE 13 : Cinétique de disparition de l'absorption transitoire attribuée à I_2^- à 720 nm .

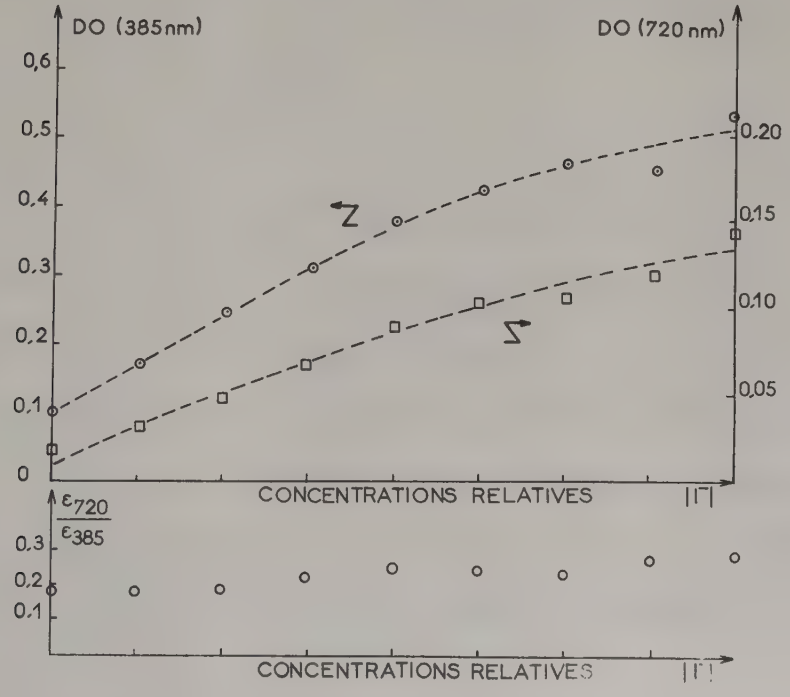


FIGURE 14 : Densité optique mesurée simultanément à 385 nm et à 720 nm en fonction de la concentration relative en I^-. Mesure du rapport $\varepsilon_{720\ nm}$ / $\varepsilon_{385\ nm}$

Lorsque l'on fait varier la température de la solution, la longueur d'onde du maximum d'absorption ne change pas .

Nous avons également constaté en portant $\left\{\frac{1}{D.O}\right\}_{720\ nm}$ en fonction du temps que la cinétique de désactivation suit une loi de 2ème ordre .

A partir de la pente de la droite obtenue, on mesure $\frac{k}{\varepsilon}$ que l'on trouve égal à $1,5.10^6$ cm s^{-1} ,(voir figure 13) .

Mesure du rapport $\frac{\varepsilon_{720\ nm}}{\varepsilon_{385\ nm}}$

Pour mesurer ce rapport, nous avons enregistré simultanément avec deux monochromateurs, les absorptions transitoires à 385 nm et à 720 nm .

Sur la figure 14, nous avons porté les densités optiques mesurées à 385 nm et à 720 nm en fonction de la concentration en I^- . Nous avons constaté que le rapport $\frac{\varepsilon_{720\ nm}}{\varepsilon_{385\ nm}}$ reste constant, quelle que soit la concentration en I^-. Nous avons mesuré :

$$\frac{\varepsilon_{720\ nm}}{\varepsilon_{385\ nm}} \simeq 0,2$$

C - Examen de la Région spectrale 240 - 350 nm .

Nous avons examiné également le domaine des courtes longueurs d'ondes afin de nous rendre compte s'il existait d'autres espèces transitoires se formant avant celles que nous venons d'étudier. Effectivement, lorsque la longueur d'onde est inférieure à 350 nm , il apparait une absorption transitoire qui atteint son maximum extrèmement rapidement pendant la durée de l'impulsion laser. Sur les

figures 15 et 16, on peut constater facilement que le comportement cinétique des espèces transitoires absorbants à 385 nm et 260 nm est très différent .

1° - Spectre des absorptions transitoires .

Le spectre de l'espèce responsable de l'absorption transitoire a été déterminé point par point en mesurant la densité optique de la solution immédiatement après l'impulsion laser, en fonction de la longueur d'onde (voir figure 17). Le maximum d'absorption, situé entre 250 et 260 nm est difficile à déterminer avec précision à cause de la faible reproductibilité de l'énergie lumineuse d'excitation .

2° - Effet de l'énergie lumineuse absorbée .

Sur la figure 12, nous avons porté l'intensité de l'absorption transitoire à 260 nm en fonction de l'énergie lumineuse absorbée par la solution; on peut constater que cette variation est linéaire .

3° - Cinétique de disparition des espèces transitoires .

Lorsque la concentration en ion ioduré est minimum, la cinétique de disparition de l'espèce transitoire absorbant à 260 nm suit une loi du 2ème ordre puisque l'inverse de la densité optique à 260 nm varie linéairement en fonction du temps (voir figure 18) . A partir de la pente de la droite obtenue, nous avons mesuré

$\frac{k}{\varepsilon} = 11,5 \cdot 10^{-6}$ cm s^{-1} .

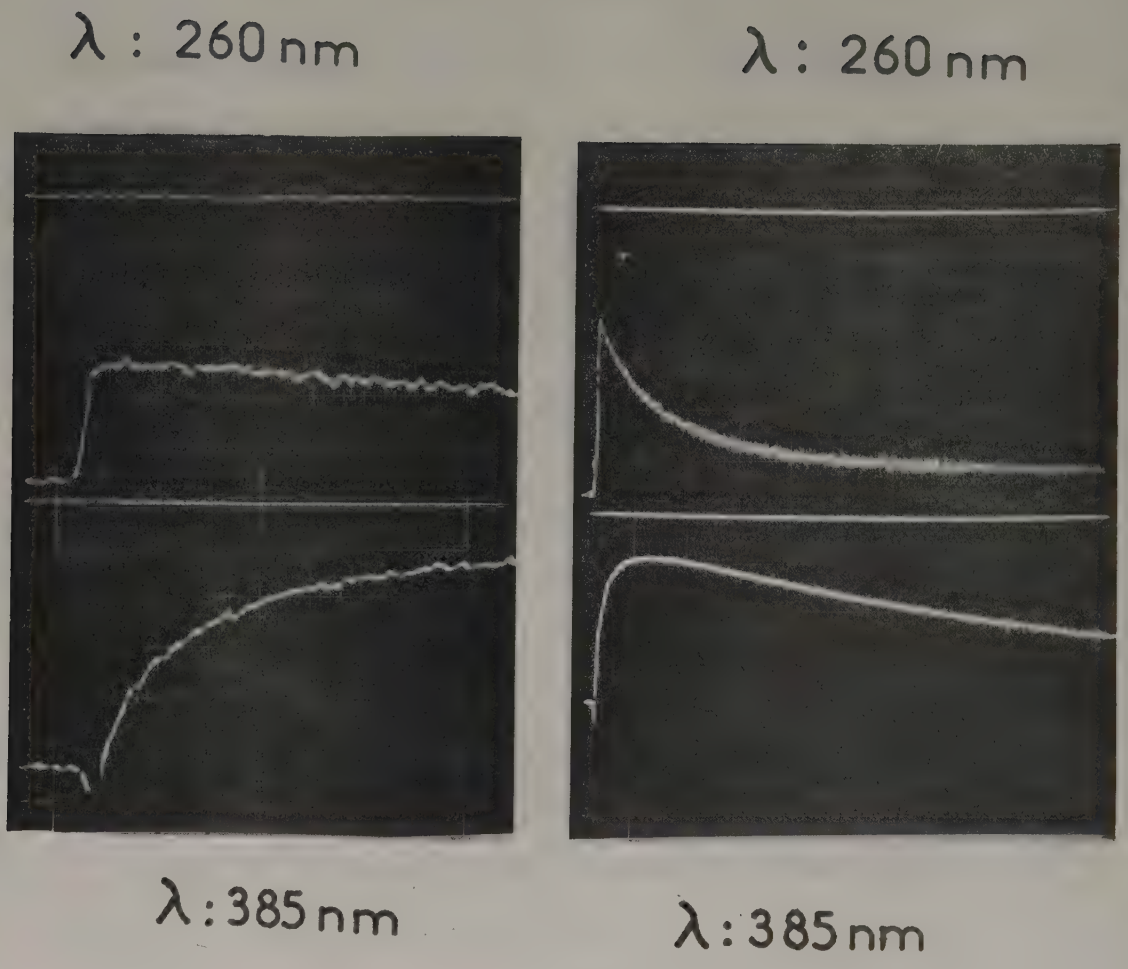


FIGURE 15 et 16 : Oscillogramme montrant la vitesse de formation des absorptions transitoires attribuées à $I.H_2O$ ($\lambda = 260$ nm) et à I_2^- ($\lambda = 385$ nm).

Balayage :100 ns (Fig 15); 1 µ s (Fig 16)

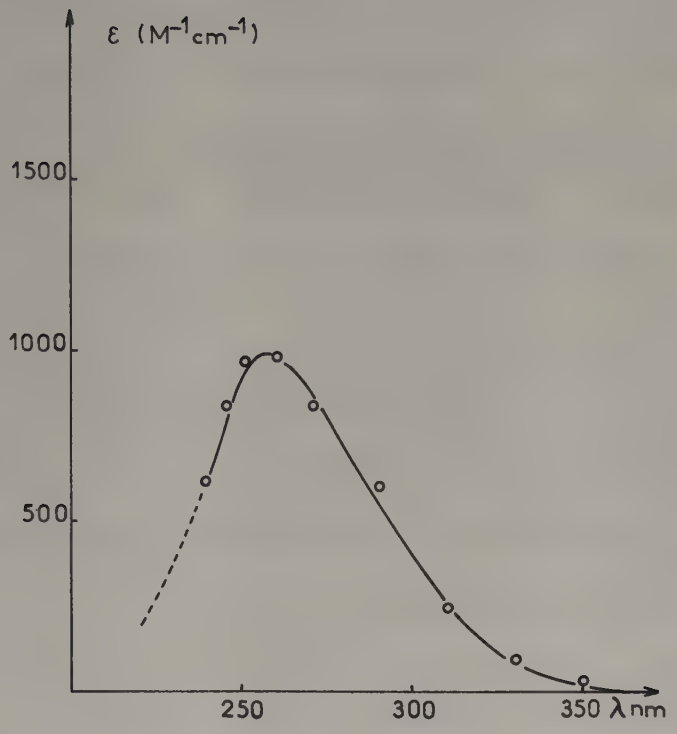


FIGURE 17 : Spectre d'absorption attribué au complexe $I.H_2O$.

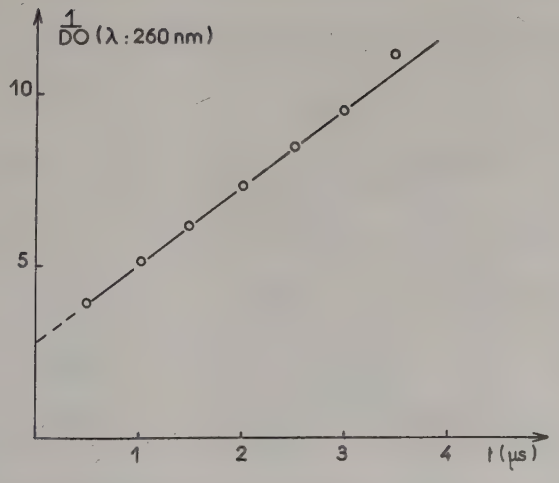


FIGURE 18 : Cinétique de disparition de l'espèce $I.H_2O$ à 260 nm .

4° - Effet de l'oxygène dissous et des ions H^+ .

Aucune modification de la cinétique de désactivation et du spectre d'absorption de l'espèce transitoire n'a été constatée lorsque l'on dégaze la solution ou lorsque l'on fait varier son pH de 1 à 6 .

L'étude n'a pas été réalisée en milieu basique puisque dans ces conditions, la réaction d'hydrolyse conduit à la formation d'ions I^- .

5° - Effet de la concentration en iode .

Nous avons mesuré l'intensité de l'absorption transitoire à 260 nm en fonction de la concentration en iode, pour une même valeur de l'énergie lumineuse absorbée, (ce qui conduit à maintenir le produit $C_{I_2} \cdot l = cte$) . Dans ces conditions , la valeur maximale de la densité optique transitoire à 260 nm est indépendante de la concentration en iode .

D - Examen de la Région spectrale 400 - 500 nm.

L'iode moléculaire absorbe fortement dans cette région spectrale (voir figure 9) . On sait que, sous l'effet d'une excitation lumineuse, l'iode moléculaire est photodissocié en deux atomes et que ce dernier processus est responsable des espèces transitoires dont nous avons observé précédemment les absorptions à 385 nm, 720 nm et 260 nm . Expérimentalement, pendant la durée de l'impulsion laser, on constate une diminution de la densité optique de la solution à 460 nm correspondant à la concentration d'iode moléculaire qui a disparu . A la fin de l'impulsion laser, les atomes d'iode en se

recombinant reforment progressivement l'iode moléculaire dont on peut suivre la réapparition en mesurant l'augmentation de la densité optique de la solution au cours du temps à 460 nm. Au bout de quelques microsecondes cette D.O. revient à sa valeur initiale de départ .

1° - Rendement quantique primaire de la photodissociation .

En mesurant à 460 nm la diminution de la densité optique de la solution juste après l'impulsion laser on détermine la fraction de l'iode moléculaire $\Delta|I_2|$ qui a été dissociée en deux atomes . Pour une concentration en iode de $3,30^{-4}$ M et une intensité lumineuse absorbée de $2,2 .10^{-3}$ Einstein l^{-1} ,nous avons trouvé que : $-\Delta|I_2| = 5,3 .10^{-5}$ M . Dans ces conditions expérimentales, le rendement quantique primaire de photodissociationn défini par l'expression $\Phi_{I_2} = -\frac{\Delta I_2}{N h \nu}$, est d'environ $(2,2 \pm 0,6).10^{-2}$.

Il convient cependant de remarquer que cette mesure du rendement quantique ne représente qu'un ordre de grandeur , car il est difficile de mesurer avec précision l'énergie lumineuse absorbée par la solution .

2° - Cinétique de réapparition de l'iode moléculaire .

Nous avons constaté expérimentalement que la cinétique de réapparition de l'iode moléculaire suit une loi du 2ème ordre ainsi qu'on peut le constater sur la figure 19 ou nous avons porté l'inverse de la densité optique à 460 nm ($\frac{I}{\Delta(DO)_{460\ nm}}$) en fonction du temps. On remarque également que l'extrapolation de cette droite au temps $t = 0$ permet de déterminer une valeur minimum de $\frac{1}{\Delta\ (DO)_{460\ nm}}$ égale

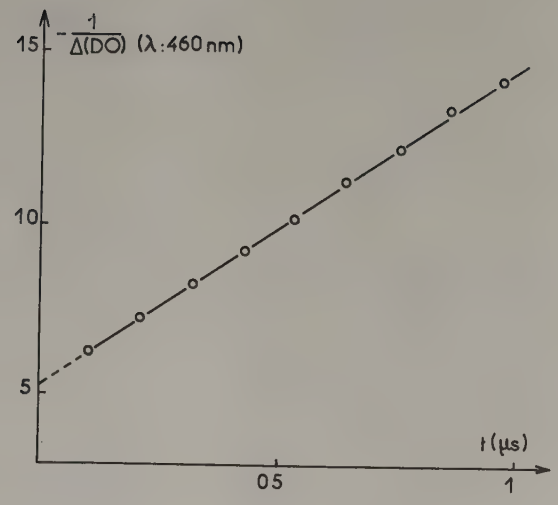


FIGURE 19 : Cinétique de réapparition de l'iode moléculaire à 460 nm .

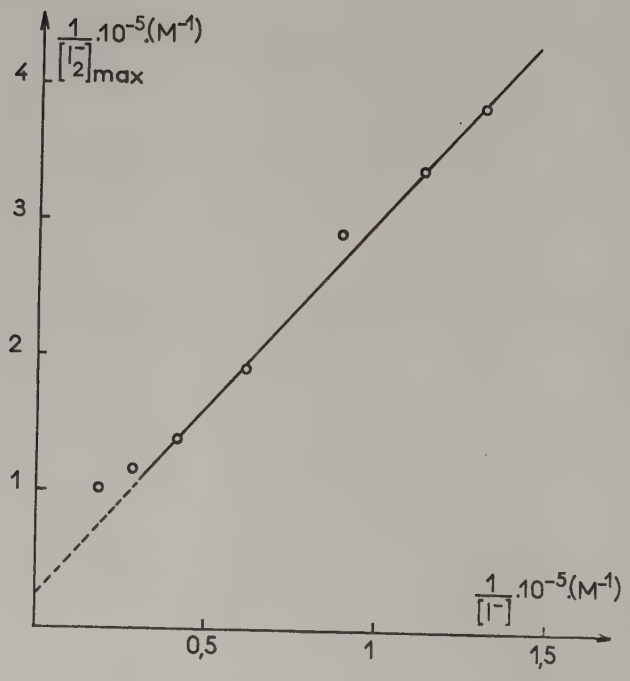


FIGURE 20 : Inverse de la concentration en I_2^- en fonction de l'inverse de la concentration en I^- .

à 5,3 , ce qui permet de calculer par un autre procédé la concentration de l'iode qui a disparu pendant l'impulsion laser . Nous avons trouvé $-\Delta|I_2| \sim 5.10^{-5}$ M., valeur qui est en bon accord avec celle déterminée précédemment .

III - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Réattribution de l'absorption transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 385 nm .

Les faits expérimentaux observés précédemment, en particulier :

- le fait que l'absorption transitoire augmente lentement pendant une période obscure et atteint son équilibre au bout de quelques microsecondes .

-le fait que l'absorption transitoire dépend fortement de la concentration en ions iodurés, montrent que cette absorption transitoire ne peut-être attribuée à une espèce primaire de type $I.H_2O$, ainsi que cela avait été envisagé précédemment (35) (36) . Il sagit de l'ion diiodure I_2^- qui selon GROSSWEINER (50) possède un maximum d'absorption situé à 385 nm avec un coefficient d'extinction moléculaire de 15.600 ± 3.000 M^{-1} cm^{-1} .

B - Attribution de l'absorption transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 720 nm .

Cette absorption transitoire ayant les mêmes caractéristiques cinétiques que l'absorption située à 385 nm, nous l'avons également attribuée à l'ion I_2^- .

Sachant d'une part la valeur du rapport $\frac{\epsilon_{720\ nm}}{\epsilon_{385\ nm}}$,évaluée au paragraphe II_B et connaissant d'autre part $\epsilon_{385\ nm}$, on

obtient pour $\epsilon_{720\ nm}$ une valeur de $3.100 \pm 600\ M^{-1}cm^{-1}$.

C - Identification de l'absorption transitoire dont le maximum d'absorption est situé à 260 nm .

Cette espèce transitoire qui se forme très rapidement pendant l'impulsion laser ne peut-être que le produit d'une réaction entre les atomes d'iode issus de la photodissociation et une espèce en grande concentration . Puisque l'absorption transitoire apparait en un temps inférieur à 10^{-7} s et que la constante de vitesse des réactions bimoléculaires contrôlées par la diffusion est de l'ordre de $10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$, la concentration de l'espèce qui réagit avec les atomes d'iode doit être au minimum de 10^{-3} M . La concentration en iode moléculaire approche cet ordre de grandeur, mais nous avons montré que l'intensité de l'absorption transitoire à 260 nm est indépendante de la concentration en I_2 (cf paragraphe II C) .

L'espèce absorbant à 260 nm ne peut donc pas être identifié à I_3 . A part l'iode, le seul composé en concentration suffisante est le solvant et nous avons attribué cette absorption transitoire au complexe transfert de charge $I - H_2O$ se formant suivant la réaction d'équilibre ;

$$I^{\bullet} + H_2O \rightleftarrows I \cdot H_2O \qquad K_{I \cdot H_2O}$$

1° - Valeur estimée de la constante d'équilibre $K_{I.H_2O}$.

Nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement la valeur de $K_{I.H_2O}$. En effet, la méthode de mesure consiste à faire varier

la fraction molaire du donneur (ici H_2O) en ajoutant à la solution des quantités croissantes d'un autre solvant inerte vis à vis de I . A notre connaissance, il n'existe que le tétrachlorure de carbone, mais il est insoluble dans l'eau .

Cependant, dans le cas de solvants-donneurs polaires , tels que les alcools ou les éthers, la constante d'équilibre du complexe I_2 - solvant est de l'ordre de $0,5\,M^{-1}$ (60). Par ailleurs, on sait également que dans l'o-xylène (34), l'hexaméthylbenzène (34) et la triethylène diamine (61), la constante d'équilibre du complexe I - solvant est environ trois fois supérieure à celle du complexe I_2 - solvant . On peut alors penser que dans le cas de l'eau, la valeur de $K_{I.H_2O}$ est supérieure à l'unité .

Dans ces conditions, au moins 98 % des atomes d'iode sont complexés au solvant .

2° - Mesure de $\varepsilon_{260\ nm}$

La dissociation d'une molécule d'iode conduisant à la formation de deux atomes , on a $\Delta|I.H_2O| = -2\Delta|I_2|$

En mesurant à 460 nm, la concentration d'iode moléculaire qui a disparu, on en déduit la concentration en atomes d'iode, ce qui revient à évaluer $|I.H_2O|$. Connaissant la D.O. maximale correspondante à 260 nm, on obtient, en utilisant la relation $D.O = \varepsilon\, 1 |I.H_2O|$,

$$\varepsilon_{260\ nm} = 1040 \pm 150\ M^{-1}cm^{-1}$$

D - Mécanisme -

Nous distinguerons deux séries de réactions pour rendre compte des phénomènes provoqués par l'excitation de l'iode en solution aqueuse. D'une part, les réactions primaires qui conduisent à la formation du complexe transfert de charge :

$$I_2\ (^1\Sigma_g^+) \xrightarrow{h\nu} I_2^*\ (3\Pi_{ou}^+) \rightarrow \underline{|I^\bullet \quad I^\bullet|} \longrightarrow 2I^\bullet$$

et : $$I^\bullet + \text{solvant} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} I_s^\bullet \qquad K_{(I,s)} \quad (1)$$

Ces premières étapes ont lieu très rapidement, pendant l'impulsion laser, de sorte que nos observations et en particulier la mesure du rendement quantique primaire sont effectuées lorsqu'elles sont terminées. D'autre part, les réactions secondaires qui se produisent au cours des quelques microsecondes suivant la fin de l'impulsion lumineuse :

$$I_s^\bullet + I^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} I_2^- \qquad (K_I = \frac{k_1}{k_2} = 1{,}2.10^4 M^{-1}) \quad (2)$$

$$I_s^\bullet + I_s^\bullet \rightarrow I_2\ , \text{solv.} \qquad k_3 \qquad (3)$$

$$I_s^\bullet + I_2^- \rightarrow I_3^- \qquad k_4 \qquad (4)$$

$$I_2^- + I_2^- \rightarrow I_3^- + I^- \qquad k_5 \qquad (5)$$

$$I_2 + I^- \underset{7}{\overset{6}{\rightleftarrows}} I_3^- \qquad K_6 = \frac{k_6}{k_7} \qquad (6)$$

Nous négligerons les autres réactions possibles (en particulier la formation de faibles quantités de polyiodures supérieurs)

et nous limiterons aux cinq réactions ci-dessus qui sont suffisantes pour rendre compte du système de façon satisfaisante .

E - Equations différentielles cinétiques mettant en jeu $|I_s^\bullet|$, $|I_2^-|$, $|I_2|$ et $|I_3^-|$.

I° - Cas Général .

A chaque instant, la vitesse de disparition de $|I_s^\bullet|$ (que nous appelerons $|I|$ pour simplifier), de $|I_2^-|$, $|I_2|$ et $|I_3^-|$ sont données par les expressions :

$$-\frac{d|I|}{dt} = k_1 |I||I^-| - k_2 |I_2^-| + 2 k_3 |I|^2 + k_4 |I||I_2^-| \quad (7)$$

$$-\frac{d|I_2^-|}{dt} = -k_1 |I||I^-| + k_2 |I_2^-| + k_4 |I||I_2^-| + 2 k_5 |I_2^-|^2 \quad (8)$$

$$\frac{d|I_2|}{dt} = k_3 |I|^2 - k_6 |I_2||I^-| + k_7 |I_3^-| \quad (9)$$

$$\frac{d|I_3^-|}{dt} = k_4 |I||I_2^-| + k_5 |I_2^-|^2 + k_6 |I_2||I^-| - k_7 |I_3^-| \quad (10)$$

Ce système d'équations différentielles est trop complexe pour être résolu rigoureusement dans le cas général . Cependant, si l'on se place dans des conditions expérimentales limites ($|I^-|$ est très petit par rapport à $|I_2|$) , on peut à l'aide d'approximations convenables établir des solutions approchées .

2° - Cas des faibles concentrations en I^- .

* Solution de l'équation différentielle cinétique décrivant la disparition de $|I|$. Détermination de k_3 (1ère méthode) .

On se place dans les conditions expérimentales suivantes :

$|I| \simeq 10^{-4}$ M , $|I^-| \simeq 8.10^{-6}$ M .

Lorsque l'équilibre entre $|I|$, $|I^-|$ et $|I_2^-|$ est établi nous avons $|I_2^-| = K_1 |I||I^-|$ et $|I| = \frac{|I_2^-|}{K_1|I^-|}$.

Par addition, les équations 7 et 8 donnent :

$$- \frac{d}{dt}\left\{ |I| + |I_2^-| \right\} = 2\, k_3|I|^2 + 2\, k_4|I||I_2^-| + 2\, k_5|I_2^-|^2 \qquad (11)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$- \frac{d|I|}{dt}\left\{ 1 + K_1|I^-| \right\} = 2\, k_3|I|^2 + 2\, k_4\, K_1|I|^2|I^-| + 2\, k_5\, K_1^{\,2}|I|^2|I^-|^2$$

$$= |I|^2 \times 2\left\{ k_3 + k_4\, K_1|I^-| + k_5\, K_1^{\,2}|I^-|^2 \right\}$$

La décroissance de $|I|$ obéit à une loi cinétique qui est représentée par l'expression :

$$- \frac{d|I|}{dt} = |I|^2 \times 2\left\{ \frac{k_3 + k_4\, K_1|I^-| + k_5\, K_1^{\,2}|I^-|^2}{1 + K_1|I^-|} \right\} \simeq |I|^2 \times 2\, k_3$$

puisque $K_1|I^-| = 1{,}2 .10^4 \times 8.10^{-6} << 1$

L'intégration de cette équation différentielle, conduit à une expression de la forme :

$$\frac{I}{|I|_t} = \frac{I}{|I|_o} + 2\, k_3 t$$

En remplaçant $|I|$ par les densités optiques correspondantes, on obtient :

$$\frac{I}{(DO_{260})_t} = \frac{I}{(DO_{260})_o} + \frac{2\, k_3}{\varepsilon\, l}\, t$$

On constate expérimentalement que la disparition de l'absorption transitoire à 260 nm suit une loi du 2ème ordre et que la pente de la droite obtenue est égale à :

$$\frac{2\ k_3}{\epsilon} = 11,5\ .10^{-6}\ cm\ s^{-1}$$

Sachant que $\epsilon_{260} \simeq 1.040\ M^{-1}\ cm^{-1}$, on obtient :

$$k_3 = 0,55.\ 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$$

* Solution de l'équation différentielle cinétique décrivant la disparition de $|I_2^-|$. Détermination de k_3 (2ème méthode) .

En remplaçant dans la relation 11, $|I|$ par l'expression $\frac{|I_2^-|}{K_1|I^-|}$, on obtient :

$$-\frac{d}{dt}\left\{|I_2^-| + \frac{|I_2^-|}{K_1|I^-|}\right\} = 2\ k_s\ |I_2^-|^2 + \frac{2\ k_4|I_2^-|^2}{K_1|I^-|} + \frac{2\ k_3|I_2^-|^2}{K_1^2|I^-|^2}$$

$$-\frac{d\ |I_2^-|}{dt}\left\{1 + \frac{1}{K_1|I^{-1}|}\right\} = |I_2^-|^2 \cdot 2\left\{k_5 + \frac{k_4}{K_1|I^-|} + \frac{k_3}{K_1^2|I^-|^2}\right\}$$

La décroissance de $|I_2^-|$ obéit à une loi cinétique qui est représentée par l'expression :

$$-\frac{d\ |I_2^-|}{dt} = |I_2^-|^2 \cdot 2\left\{\frac{k_5 + \frac{k_4}{K_1|I^-|} + \frac{k_3}{K_1^2|I^-|^2}}{1 + \frac{1}{K_1|I^-|}}\right\}$$

L'expression entre crochets s'écrit :

$$2 \left\{ \frac{k_5 K_1 |I^-| + k_4 + \frac{k_3}{K_1 |I^-|}}{K_1 |I^-| + 1} \right\}$$

Puisque $K_1 |I^-| < 1$, nous obtenons la relation :

$$- \frac{d|I_2^-|}{dt} = \frac{2 k_3}{K_1 |I^-|} \cdot |I_2^-|^2$$

Nous avons mesuré expérimentalement la densité optique de I_2^- en fonction du temps (voir paragraphe II A) avec une concentration en I_2 de 8.10^{-5} M et une concentration en I^- de 2.10^{-5} M . La pente de la droite obtenue $\frac{2 k_3}{K_1 |I^-|}$ X $\frac{1}{\varepsilon}$ est égale à 2.10^6 cm s^{-1}. Sachant que :

$$\varepsilon_{385 \text{ nm}} = (15.600 \pm 3.000) \ M^{-1} cm^{-1}, \text{ on obtient :}$$

$$\frac{2 k_3}{K_1 |I^-|} = (3,1 \pm 0,6).10^{10} \ M^{-1} s^{-1}.$$

Dans les conditions expérimentales utilisées $K_1 |I^-| \sim 0,3$, on obtient alors :

$$k_3 = 0,45.10^{10} \ M^{-1} s^{-1}$$

* Solution de l'équation différentielle cinétique décrivant la réapparition de I_2 . Détermination de k_3 (3ème méthode) .

En additionnant membre à membre les équations 9 et 10 ,

on obtient :

$$\frac{d}{dt}\left\{ I_2 + I_3^- \right\} = \frac{d|I_2|}{dt}\left\{ 1 + K_6|I^-| \right\} = |I|^2 \left\{ k_3 + k_4 K_1|I^-| + k_5 K_1^2|I^-|^2 \right\}$$

D'où :

$$\frac{d\,|I_2|}{dt} = - \frac{d(\Delta|I_2|)}{dt} = |I|^2 \left\{ \frac{k_3 + k_4 K_1|I^-| + k_5 K_1^2|I^-|^2}{1 + K_6\,|I^-|} \right\} \qquad (12)$$

La photodissociation de I_2 conduisant à la formation de deux I et éventuellement de deux I_2^- (suivant la concentration en I^-), nous avons :

$$\Delta|I_2| = \frac{|I|}{2} + \frac{|I_2^-|}{2} - \Delta\,|I_3^-|$$

A partir des relations $|I_2^-| = K_1|I||I^-|$ et

$$|I_3^-| = K_6|I_2||I^-| \ ,$$

nous obtenons :

$$\Delta|I_2| = \frac{|I|}{2}\left\{ 1 + K_1|I^-| \right\} - \Delta|I_2|\ K_6|I^-|$$

d'où :

$$|I| = 2\ \Delta|I_2| \left\{ \frac{1 + K_6|I^-|}{1 + K_1|I^-|} \right\}$$

En remplaçant $|I|$ par sa valeur dans l'équation 12 :

$$- \frac{d(\Delta|I_2|)}{dt} = (\Delta|I_2|)\ \text{X}\ 4\ \frac{\left\{ k_3 + k_4 K_1|I^-| + k_5 K_1^2|I^-|^2 \right\}\left\{ 1 + K_6|I^-| \right\}}{\left\{ 1 + K_1|I^-| \right\}^2}$$

Lorsque la concentration en I^- est très petite : $K_1|I^-| \ll 1$ et $K_6|I^-| \ll 1$. Dans ces conditions le 1er facteur du numérateur est sensiblement égal à k_3 .

D'ou :

$$- d \frac{(\Delta|I_2|)}{dt} \simeq \Delta|I_2|^2 \, 4 \, k_3$$

Après avoir intégré cette équation différentielle et remplacé $\Delta|I_2|$ par les densités optiques correspondantes à 460 nm, nous obtenons la relation :

$$\frac{1}{(\Delta|DO|_{460})_t} = \frac{1}{(\Delta|DO|_{460})_o} + 4 \frac{k_3}{\epsilon_{460}^1} t$$

que nous avons représenté graphiquement sur la figure 19 .

La pente de la droite obtenue est égale à $\frac{4 \, k_3}{\epsilon \, 1}$

Nous avons mesuré : $k_3 = 0{,}85.10^{10} \, M^{-1} s^{-1}$.

Parmi ces trois procédés permettant de déterminer la valeur de k_3 , le second nous semble le moins approprié, car k_3 est évalué indirectement à partir de la disparition de I_2^- ; en outre, il faut connaitre avec une bonne précision la valeur de $K_1|I^-|$. Le premier et le troisième procédé permettent des mesures directes de k_3 à condition que $K_1|I^-| \ll 1$. La validité des mesures dépend alors de la précision que l'on a sur les coefficients d'extinction moléculaire $\epsilon_{260 \text{ nm}}$ et $\epsilon_{460 \text{ nm}}$. Or , nous avons déterminé expérimentalement le coefficient $\epsilon_{260 \text{ nm}}$ à partir de la valeur de $\epsilon_{460 \text{ nm}}$. Dans ces conditions, il nous semble que la troisième méthode, qui n'introduit aucune mesure intermédiaire, soit la plus appropriée pour évaluer k_3 .

F - Calcul de la concentration initiale en atome d'iode à partir de la mesure de la concentration en I_2^- . Détermination de K_1 .

Lorsque la concentration en I^- est suffisamment faible ($I^- \sim 2.10^{-5}$ M), les processus de désactivation 4 et 5 sont peu efficaces et peuvent être négligés .

On remarque d'ailleurs expérimentalement que I_2^- se forme en une ou deux micro secondes et se désactive en un temps de l'ordre de la milliseconde. L'équation 8 devient alors :

$$\frac{d\,|I_2^-|}{dt} = k_1\,|I|\,|I^-| - k_2|I_2^-| \qquad (13)$$

et elle peut s'écrire :

$$\frac{d|x|}{dt} = k_1\,|a - x||b - x| - k_2\,|x|$$

en appelant $|a - x|, |b - x|$ et $|x|$ les concentrations respectives en I , I^- et I_2^- au temps t, a et b étant les concentrations initiales en I et I^- .

A l'équilibre $\frac{d|x|}{dt} = 0$ et en négligeant les termes du 2ème ordre, on obtient la relation :

$$\frac{1}{|x|_{MAX.}} = \frac{1}{|a|} + \left(1 + \frac{k_2}{k_1|a|}\right).\ \frac{1}{|b|}$$

En portant $\frac{1}{|I_2^-|_{MAX.}}$ en fonction de $\frac{1}{|I^-|}$ (voir figure 20), on obtient bien une droite dont l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation pour une concentration infinie en I^- donne une valeur de $\frac{1}{|I_2^-|_{MAX.}}$ égale à $\frac{1}{|I|}$.

Il faut cependant remarquer que dans le cas des fortes concentrations en I^- , la concentration maximale en I_2^- est plus importante, mais elle ne peut pas dépasser cependant la concentration I initiale . La désactivation due aux processus 4 et 5 devient non négligeable et diminue la concentration maximale en I_2^- à l'équilibre. Effectivement on constate sur la figure 20 , dans le domaine des fortes concentrations en I^- , un écart par rapport à la relation linéaire que nous avons établie précédemment. L'inverse de l'ordonnée à l'origine est la concentration initiale en atome d'iode solvaté que l'on trouve égale à 4.10^{-5}M . La pente de la droite est de 2,75 et permet de calculer le rapport $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$, connaissant la valeur de $|I|$ .Nous avons trouvé $K_1 \simeq 1,4.10^4$ M^{-1}, valeur en bon accord avec celle déterminée par GROSSWEINER (50) .

G - Détermination des autres constantes de vitesse

1° - Détermination de k_2 .

Dans le cas des faibles concentrations en I_2^- ($|I| \simeq 5.10^{-5}$ M , $|I^-| \simeq 2.10^{-5}$ M et $|I_2^-| \simeq 5,7\ 10^{-6}$ M), on peut considérer le 1er terme du second nombre de l'équation 13 comme constanté , puisque $|I|$ et $|I^-|$ sont beaucoup plus grands que $|I_2^-|$.

L'équation différentielle s'intègre alors facilement .

Tous calculs effectués , nous obtenons :

$$\text{Log}\left\{\frac{k_1|I||I^-| - k_2|I_2^-|}{k_1|I||I^-|}\right\} = - k_2\ t \qquad (14)$$

Lorsque l'équilibre $I + I^- \rightleftarrows I_2^-$ est établi, I_2^- atteint sa concentration maximum et nous pouvons écrire :

$$k_2 |I_2^-|_{MAX} = k_1 |I| |I^-|$$

L'équation 14 s'écrit alors :

$$\text{Log } (|I_2^-|_{MAX} - |I_2^-|) = \text{Log } |I_2^-|_{MAX} - k_2 t \ .$$

En remplaçant $|I_2^-|$ par sa valeur correspondante en densité optique , on obtient l'expression :

$$\log (DO_{MAX} - DO_t) = \log DO_{MAX} - \frac{k_2}{2,3} t$$

qui est représenté graphiquement sur la figure 10. La pente de la droite obtenue permet de déterminer k_2 que nous trouvons égal à $7.10^{-5}\ s^{-1}$.

2° - Calcul de k_1 .

A partir de la valeur K_1 déterminée précedemment ($K_1 = \frac{k_1}{k_2} \simeq 1,4.10^4 M^{-1}$) on déduit immédiatement la valeur de k_1 : $k_1 = 9,8.10^9\ M^{-1} s^{-1}$.

3° - Détermination de k_5 .

Lorsque l'on rajoute aux solutions aqueuses d'iode un excès d'ions I^- , les concentrations en I et I_2^- sont petites par rapport à celles de I^- . La relation 5 peut alors s'écrire :

$$\frac{d|I_2^-|}{dt} \simeq 2 k_5 |I_2^-|^2$$

Expérimentalement nous avons constaté que la recombinaison de I_2^-, observée par spectroscopie à 720 nm , suit une loi du 2ème ordre et que la pente de la droite obtenue est égale à $\frac{2 k_5}{\varepsilon} \simeq 1,5.10^6\ cm\ s^{-1}$.

Sachant que :

$$\epsilon_{720\ nm} \simeq 3.000 \pm 600\ M^{-1}\ cm^{-1}$$, on obtient :

$$k_5 \simeq (2,25 \pm 0,45).10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$$

H - Comparaison entre les valeurs expérimentales mesurées et les valeurs calculées des constantes de vitesse .

Les valeurs des constantes de vitesse , mesurées expérimentalement, montrent que les réactions 3,4 et 5 sont des réactions thermiques bimoléculaires controlées par la diffusion . La constante de vitesse de deux particules A et B, déterminée à partir de la théorie des réactions contrôlées par la diffusion s'écrit :

$$k_D = \frac{4\pi N}{1000} (D_A + D_B)(r_A + r_B) \quad 1\ M^{-1}s^{-1}$$

Expression dans laquelle :

N est le nombre d'AVOGADRO

r le rayon de la particule

D le coefficient de diffusion donné par l'équation de STOKES-EINSTEIN .

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

k étant la cte de BOLTZMANN

η étant la viscosité du milieu.

Dans ces conditions, $k_D = \frac{2\ RT}{3000\ \eta} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A}\right.$

Lorsque $A \equiv B$, $k_D = \frac{8\ RT}{3000\ \eta}$, relation qui n'est applicable que dans l'hypothèse où les espèces diffusantes sont grandes par rapport aux molécules de solvant qui est assimilé à un milieu

continu .

Dans l'eau, on calcule qu'à 25° C $k_D = 0,74.10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$.

On peut constater que la mesure de k_3 conduit à des valeurs sensiblement identiques .

Lorsque l'on a affaire à des espèces chargées l'expression théorique de k_D est modifiée par l'introduction d'un terme correctif appelé facteur de DEBYE. La valeur de k'_D est donnée par la relation :

$$k'_D = k_D \times \frac{\delta}{e^{\delta}-1} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{e^2 Z_A . Z_B}{\epsilon\, kT(r_A + r_B)}$$

Expression dans laquelle :

- e est la charge de l'électron
- ϵ est la constante diélectrique du solvant
- Z_A et Z_B sont les charges des espèces diffusantes .
- k la constante de BOLTZMANN
- r le rayon de la particule .

Dans le cas de la recombinaison des ions I_2^- en solution aqueuse (réaction 5) , nous avons :

$\epsilon = 78,5$, $Z_A.Z_B = 1$, $e = 4,8.10^{10}$ u.es,

$k = 1,38.10^{16}$ erg/° K , $T = 298$° K et

$r_A + r_B \simeq 4.10^{-8}$ cm

ce qui donne : $\delta \simeq 1,80$ et $\frac{\delta}{e^{\delta}-1} \simeq 0,36$

Dans ces conditions $k'_D = k_D \cdot 0,36 \simeq 2,6.10^9$ $M^{-1}s^{-1}$

Cette valeur théorique est du même ordre de grandeur que la valeur mesurée de k_5

GRANDEURS SPECTROSCOPIQUES				
	I_2	$I.H_2O$	I_2^-	
λ_{MAX} (nm)	460	260	385	720
ϵ_{MAX} (M^{-1} cm^{-1})	746	1.040 ± 150	15.600 ± 3.000	3.000 ± 600
GRANDEURS CINETIQUES				
$I_2 \xrightarrow{h\nu} I + I$	$\Phi\ I_{abs}$	$\Phi = (2 \pm 0,6).10^{-2}$		
		EXPERIMENTAL	THEORIQUE	
$I + I^- \rightleftarrows I_2^-$	$K_1 = \frac{k_1}{k_2}$ (M^{-1})	$1,4.10^4$		
	k_1 ($M^{-1}s^{-1}$)	$0,98.10^{10}$	$0,74.10^{10}$ (à 25°C)	
	k_2 (s^{-1})	7.10^5		
$I + I \rightarrow I_2$	k_3 ($M^{-1}s^{-1}$)	$0,45.10^{10}$ $0,55.10^{10}$ $0,85.10^{10}$	//	
$I_2^- + I_2^- \rightarrow I_3^- + I^-$	k_5 ($M^{-1}s^{-1}$)	$0,23.10^{10}$	$0,26.10^{10}$ (à 25°C)	

- TABLEAU 9 -

Tableau récapitulatif des grandeurs spectroscopiques et cinétiques mesurées ou calculées dans les solutions aqueuses d'iode .

Nous avons rassemblé sur le tableau 9 les grandeurs spectroscopiques et cinétiques déterminées au cours de ce chapitre .

IV - CONCLUSION

L'étude en spectroscopie par impulsion laser de la photodissociation de l'iode en solution aqueuse, a montré qu'il apparaissait entre 250 et 800 nm des absorption transitoires présentant des caractères très différents .

Dans la région spectrale 350 - 400 nm, nous avons observé des absorptions transitoires , dont le maximum est situé à 385 nm, similaires à celles décrites par GOVER et PORTER. Cependant, la cinétique de formation , l'effet de la concentration en I^- , l'effet de l'intensité lumineuse absorbée, nous a conduit à attribuer cette absorption transitoire non pas à un complexe par transfert de charge $I.H_2O$ ainsi que cela avait été envisagé précédemment, mais à l'ion radical I_2^- .

Nous avons vérifié également que l'ion I_2^- présente dans l'eau une seconde bande d'absorption située dans le proche infra-rouge et nous avons mesuré le coefficient d'extinction moléculaire du maximum d'absorption situé à 720 nm .

Nous avons découvert dans la région spectrale 240 -300 nm, une nouvelle bande d'absorption dont le maximum est situé à 260 nm . Les caractéristiques spectroscopiques et cinétiques de cette bande d'absorption nous ont conduit à l'attribuer au complexe transfert de charge $I.H_2O$.

Enfin ,nous avons déterminé, à partir de mesures spectroscopiques effectuées à 460 nm, la concentration en iode qui disparait pendant l'impulsion laser . Nous en avons déduit le rendement quantique primaire de photodissociation et le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce $I.H_2O$.

Le mécanisme réactionnel qui est proposé rend compte de l'ensemble des données cinétiques ; dans le cas des faibles concentrations en I^- , nous avons déterminé les solutions approchées des équations différentielles cinétiques faisant intervenir $|I|$, $|I_2^-|$, $|I_2|$ et $|I_3^-|$, ce qui nous a permis d'évaluer les principales constantes de vitesse et d'équilibre du mécanisme réactionnel .

C H A P I T R E III

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DE L'IODE DANS QUELQUES ALCOOLS ALIPHATIQUES . MISE EN EVIDENCE DE COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE I - ROH.

Nous examinerons dans ce chapitre le comportement photochimique de l'iode dissous dans différents alcools aliphatiques afin de généraliser aux solvants hydroxyliques les résultats obtenus en solution aqueuse .

Nous avons choisi le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le tertiobutanol. En effet, dans la série des alcools, ces solvants ont des propriétés physicochimiques (potentiel d'ionisation, constante dielectrique....) qui évoluent assez sensiblement, alors que les alcools de poids moléculaire supérieurs ont des caractéristiques voisines .

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les solutions d'iode sont préparées en dissolvant des cristaux d'iode, ressublimés sous vide, dans les alcools qui sont soigneusement purifiés par distillation .

Le spectre d'absorption de telles solutions présente des caractéristiques tout à fait semblables à celui de l'iode dissous dans l'eau (voir tableau 10 et figure 9) .

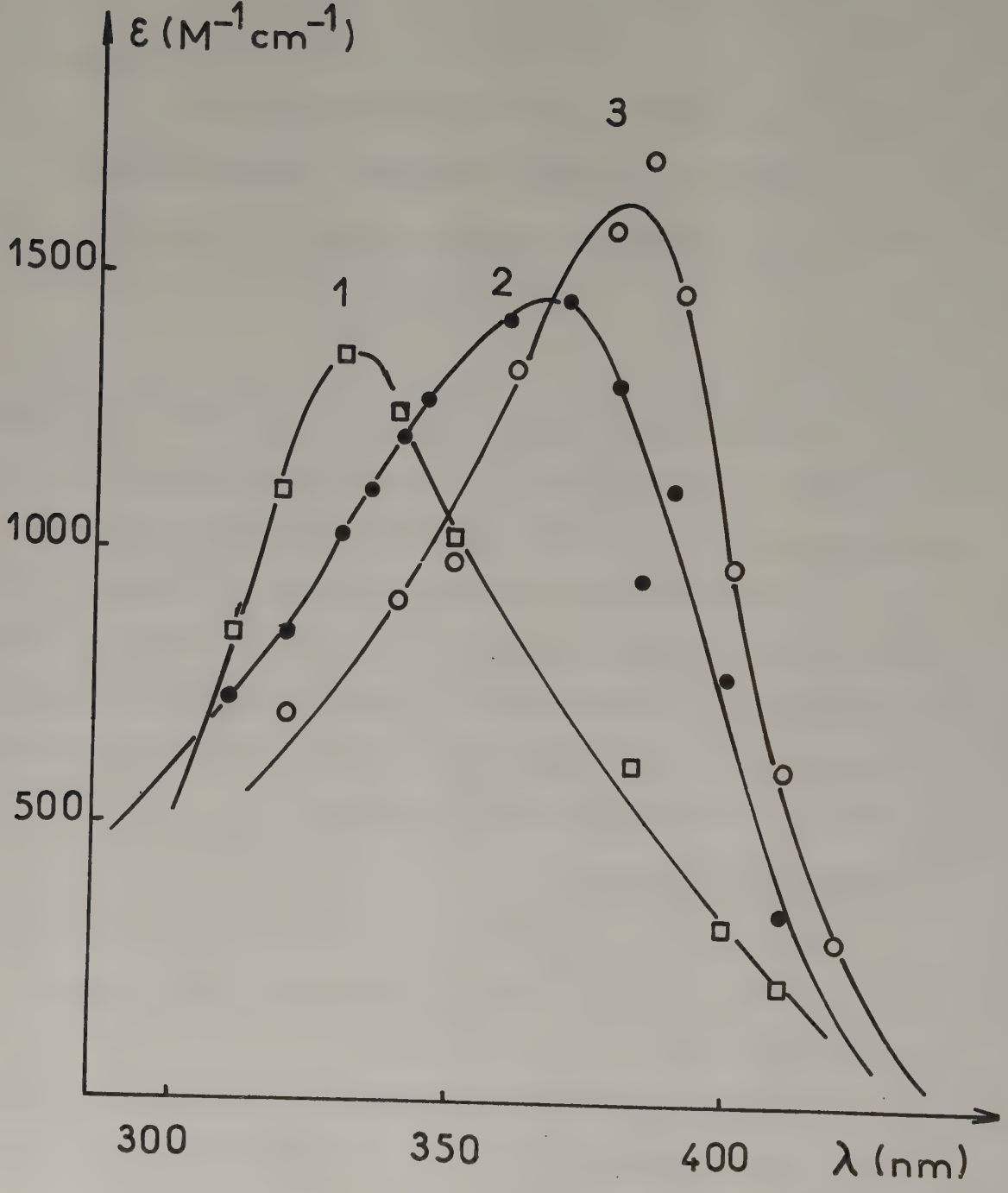


FIGURE 21 : Spectre d'absorption attribué au complexe transfert de charge I.solvant dans (1) le méthanol, (2) l'éthanol, (3) l'isopropanol .

SOLVANTS	I_D (e.V) réf.62	λ_{MAX} (nm)	ϵ_{MAX} (M^{-1} cm^{-1})	Réf.
Méthanol	10,85	440	973	60
Ethanol	10,48	443	1082	60
Isopropanol	10,16	446 - 447	1100	63
Tertiobutanol	< 10	448 - 449	1050	63

- TABLEAU 10 -

Longueur d'onde et coefficient d'extinction moléculaire du maximum d'absorption de l'iode dissous dans différents alcools aliphatiques .

La concentration en iode est égale à $(5 \pm 0,5).10^{-4}$ M et nous avons vérifié par spectroscopie, en mesurant la densité optique de la solution à 290 nm et à 350 nm où absorbe l'ion I_3^- , que les concentrations en I^- et I_3^- sont inférieures à 5.10^{-6} M .

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Examen de la Région spectrale 320 - 400 nm .

En excitant par l'impulsion laser à 530 nm de l'iode en solution dans le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, nous avons observé des absorptions transitoires se formant pendant l'excitation lumineuse et dont les spectres d'absorption, représentés sur la figure 21, présentent des maximums qui dépendent de l'alcool utilisé .

La cinétique de disparition de ces absorptions transitoires suit une loi du deuxième ordre ainsi que le montre la figure 22 où nous avons porté $1/(D.O)_{\lambda_{MAX}}$ en fonction du temps . A partir de la pente des droites obtenues, nous avons mesuré $\frac{k}{\epsilon}$ dans chacun des solvants utilisés .

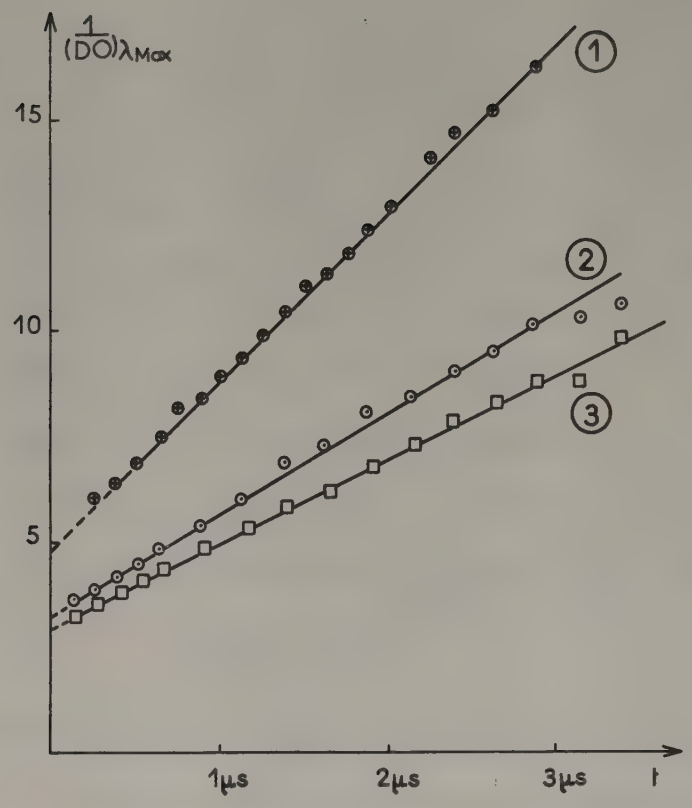
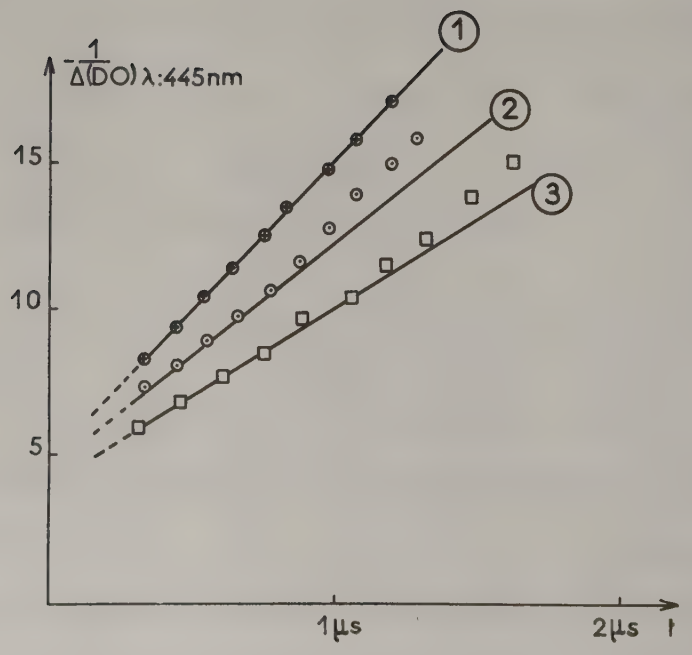


FIGURE 22 : Cinétique de recombinaison des atomes d'iode. Solvant : (1) méthanol, (λ_{MAX} = 330 nm) ; (2) éthanol (λ_{MAX} = 360 nm) ; (3) isopropanol (λ_{MAX} = 380 nm) .



SOLVANT	λ_{MAX} (nm)	$\frac{k}{\varepsilon}$ ($cm.s^{-1}$)
Méthanol	330	$19,5.10^6$
Ethanol	360	$12 .10^6$
Isopropanol	380	$10 .10^6$

- TABLEAU 11 -

Longueur d'onde du maximum d'absorption et valeur du rapport $\frac{k}{\varepsilon}$, mesurant la cinétique de disparition des absorptions transitoires observées dans le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol .

B - Examen de la Région spectrale 400 - 500 nm .

En réglant le monochromateur sur la longueur du maximum d'absorption de l'iode moléculaire ($\lambda_{MAX} \sim 440$ nm) nous avons déterminé le rendement quantique primaire de photodissociation et la cinétique de réapparition de I_2 .

Le rendement quantique de photodissociation est évalué à partir du rapport $\Phi_{I_2} = - \frac{\Delta|I_2|}{Nh\nu}$, dans lequel $- \Delta|I_2|$ représente la diminution de la concentration en iode et $Nh\nu$ le nombre de photons absorbés par la solution . Les valeurs obtenues que nous avons portées sur le tableau 12, montrent que le rendement quantique de photodissociation de l'iode dans les alcools est environ deux fois plus grand que celui que nous avons mesuré dans le cas de l'eau (2,2%) . Cependant quel que soit le type de solvant utilisé (eau ou alcools), la valeur de Φ est très largement inférieure à l'unité, ce qui souligne la grande efficacité de l'effet cage dans ce type de solvant .

SOLVANT	$-\Delta\lvert I_2\rvert \times 10^5$ (M)	$\Phi\ (I_2) \times 10^2$	$(\frac{k}{\varepsilon})_{445\ nm}$ ($cm\ s^{-1}$)
Méthanol	5,05	$4,6 \pm 1,2$	$4,4.10^5$
Ethanol	5	$4,2 \pm 1,2$	$3,7.10^5$
Isopropanol	6,7	$4,6 \pm 1,2$	$2,7.10^5$

- TABLEAU 12 -

Rendement quantique de photodissociation et valeur du rapport $\frac{k}{\varepsilon}$ mesurant la cinétique de réapparition de l'iode moléculaire.

La réapparition de l'iode moléculaire dissous dans les alcools, suit une loi cinétique du second ordre ainsi qu'on peut le constater d'après la figure 23, sur laquelle nous avons porté l'inverse de la variation de la densité optique à 445 nm ($-\frac{1}{\Delta(D.O)_{445\ nm}}$) en fonction du temps. La pente des droites obtenues permet de déterminer $(\frac{k}{\varepsilon})_{445nm}$ et le résultat des mesures est rassemblé sur le tableau 12 .

C - Examen de la Région spectrale 550 - 800 nm .

Nous n'avons observé aucune absorption transitoire dans cette région spectrale lorsque les solutions d'iode ont une concentration minimum en ions I^- et I_3^- .

D - Cas du tertiobutanol .

Lorsque l'on excite, par l'impulsion laser, de l'iode dissous dans le tertiobutanol, il apparait dans la région spectrale 410 - 450 nm des absorptions transitoires très faibles. Cependant, l'iode moléculaire

absorbant fortement dans ce domaine de longueur d'onde, le signal observé résulte d'une combinaison entre une absorption transitoire et une disparition de l'iode moléculaire due à la photodissociation. Dans ces conditions, les résultats expérimentaux obtenus sont difficilement exploitables .

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION

A - Attribution des absorptions transitoires se formant dans la région spectrale 320 - 420 nm . Mesure des coefficients d'extinction moléculaire .

Les absorptions transitoires qui apparaissent pendant l'impulsion laser et dont le maximum d'absorption dépend du type d'alcool utilisé (voir tableau 11), présentent un comportement spectroscopique et cinétique identique à celui du complexe transfert de charge $I.H_2O$ que nous avons mis en évidence dans le cas des solutions aqueuses. Aussi par analogie, nous attribuons ces absorptions transitoires au complexe transfert de charge I . Alcool .

La dissociation de l'iode moléculaire conduisant à la formation de deux atomes d'iode, on a $+ \Delta|I| = - 2\ \Delta|I_2|$, ce qui permet de calculer la concentration en atome d'iode photodissocié . Connaissant la D.O. maximale de la bande d'absorption attribuée au complexe I.Alcool, nous avons calculé son coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon_{\lambda_{MAX}}$, à partir de la relation $D.O._{MAX} = \varepsilon_{MAX}\ 1|\Delta I|$, en faisant l'hypothèse que tous les atomes d'iode sont complexés au solvant. Le résultat des mesures effectuées dans chacun des alcools utilisés est rassemblé sur le tableau 13 .

SOLVANT	λ_{MAX} (I.solv.)	ϵ_{MAX} (I.sol.) ($M^{-1}cm^{-1}$)	k_3 ($M^{-1}s^{-1}$) (1)	(2)	(3)
Méthanol	330	1350	$1,3 .10^{10}$	$1,1.10^{10}$	$1,5 .10^{10}$
Ethanol	360	1400	$0,8 .10^{10}$	$1 .10^{10}$	$0,68.10^{10}$
Isopropanol	380	1560	$0,75.10^{10}$	$0,8.10^{10}$	$0,38.10^{10}$

- TABLEAU 13 -

Longueur d'onde du maximum d'absorption et coefficient d'extinction moléculaire du complexe transfert de charge I.Solvant, mesuré dans différents alcools .

Constante de vitesse de recombinaison du complexe I.Solvant (k_3) déterminée :

1 - à partir de la disparition du complexe I.Solvant

2 - à partir de la réapparition de I_2 à 445 nm.

3 - Calculée à 30°C ($K_D = \frac{8\ RT}{3000\ \eta}$)

Par ailleurs, la concentration en I^- présent dans les solutions d'iode étant faible, nous n'avons pas observé la bande d'absorption caractéristique de l'ion I_2^- se formant à partir de la réaction d'équilibre $I + I^- \rightleftharpoons I_2^-$. Nous verrons en détail, dans le chapitre suivant, que cet anion se forme également dans les solutions alcooliques d'iode dès que l'on augmente la concentration en I^- .

B - Mécanisme réactionnel. Détermination de la constante de vitesse de recombinaison des atomes d'iode .

La photodissociation de l'iode dans les alcools conduisant à la formation d'espèces transitoires ayant un comportement cinétique identique à celui que nous avons observé dans le cas des solutions aqueuses, le mécanisme réactionnel, proposé dans le cas de l'eau, s'applique également lorsque le solvant est un alcool .

La valeur de la constante de vitesse de recombinaison de l'iode atomique , k_3 , est déterminée :

- soit à partir de la disparition des absorptions transitoires attribuées au complexe I.Alcool,

- soit à partir de la réapparation de l'iode moléculaire .

La pente des droites $\left(\frac{k}{\epsilon_{I.Sol}}\right)_{\lambda_{MAX}}$ obtenues par le premier procédé est identifiée à $\frac{2\,k_3}{\epsilon_{I.solv}}$; en utilisant les valeurs $\epsilon_{I.sol.}$ déterminées précedemment, on en déduit k_3 .

De même les droites cinétiques décrivant la réapparition de l'iode moléculaire ont une pente $\left(\frac{k}{\epsilon_{I_2}}\right)_{445\ nm}$ qui est identifiée à $\frac{4\,k_3}{\epsilon_{I_2}}$; on en déduit également k_3 .

On constatera sur le tableau 13 que les valeurs de k_3 ainsi déterminées par deux procédés différents sont en bon accord et du même ordre de grandeur que les valeurs de k_3 calculées à partir de la théorie des réactions contrôlées par la diffusion .

C - Variation du maximum d'absorption du complexe transfert de charge I.solvant en fonction du potentiel d'ionisation du solvant donneur .

Nous avons porté sur la figure 24 l'énergie correspondant à la longueur d'onde du maximum d'absorption du complexe transfert de charge I.solvant en fonction du potentiel d'ionisation du solvant-donneur . Pour les hydrocarbures aromatiques, les points expérimentaux reportés sur cette figure proviennent des résultats de STRONG et coll. (33). Dans le cas des alcools aliphatiques et de l'eau, on constate

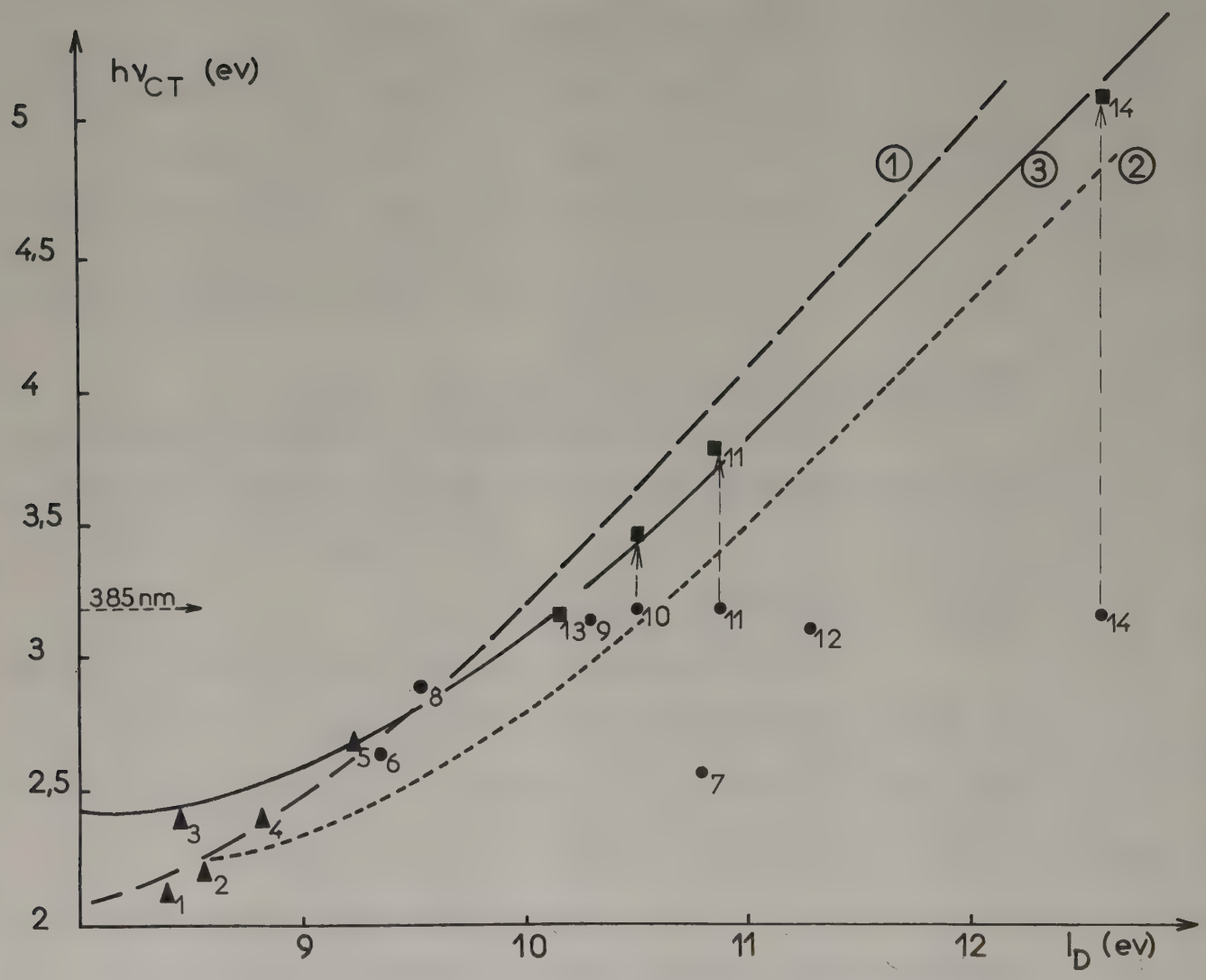


FIGURE 24 : Energie du maximum d'absorption du complexe transfert de charge en fonction du potentiel d'ionisation du solvant .

Complexe I - π : (1) mésitylène (2) O - xylène, (3) p - xylène, (4) toluène, (5) benzène .

Complexe I - RX , ROH : (6) iodure d'éthyle, (7) sulfure de carbone, (8) éther, (9) Bromure d'éthyle, (10) alcool éthylique, (11) alcool méthylique, (12) chloroforme (13) alcool isopropylique, (14) Eau .

▲ - Points expérimentaux déterminés par STRONG (32)
● - Points expérimentaux déterminés par GOVER et PORTER (35)
■ - nos résultats .

Courbes théoriques (1) $C_1 = 8,0$ et $\beta_0 = -1,02$ eV, $S_{01} = 0,2$ (W.B. PERSON (réf 19))
(2) $C_1 = 8,6$ eV, $\beta_0 = -1,12$ eV, $S_{01} = 0,1$ (R.E. BÜLHER (réf 21))
(3) $C_1 = 8,3$ eV, $\beta_0 = -1,2$ eV, $S_{01} = 0,1$ (ce travail) .

que les points expérimentaux correspondant aux mesures de GOVER et PORTER (35) sont très différents de nos propres résultats. En effet, nous avons fait remarquer que les absorptions transitoires observées par GOVER et PORTER dans l'eau, le méthanol et l'éthanol présentent un maximum d'absorption situé aux environs de 26.000 cm^{-1} (385 nm) et doivent être attribuées à l'ion I_2^-.

Nos résultats montrent une dépendance très nette de l'énergie qui correspond à la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction du potentiel d'ionisation I_D du solvant en accord avec la théorie de MULLIKEN . Rappelons que d'après cette théorie :

$$h\nu_{CT} = \left(\frac{I_D - C_I}{I - S_{01}^2}\right)\left(1 + \frac{4\,\beta_1\beta_0}{(I_D - C_1)^2}\right)^{1/2}$$

expression dans laquelle : S_{01} est l'intégrale de recouvrement; $C_1 = E_A + Y_1 - Y_0$ ou E_A est l'affinité électronique de l'accepteur, Y_1 et Y_0 sont les énergies d'interaction entre le donneur et l'accepteur à l'état datif et à l'état fondamental; β_0 et β_1 sont des intégrales de résonnance réliées par la relation $\beta_1 = \beta_0 - S_{01}(I_D - C_1)$.

A partir de cette relation, on peut évaluer les valeurs à attribuer aux paramètres S_{01} , β_0 et C_1 en cherchant la courbe théorique qui recouvre au mieux les points expérimentaux .

Ainsi la courbe 1, établie par PERSON, recouvre les points expérimentaux correspondants aux complexes I - π , alors que la courbe 2, établie par BULHER , ne recouvre de façon satisfaisante, ni les points expérimentaux déterminés à partir des mesures de PORTER, ni nos propres résultats .

En réattribuant à S_{01} , β_0 et C_1 les valeurs : 0, 1; 1,2 eV ; et 8,3 eV qui sont déterminés à partir d'une méthode simple d'approximation successive, nous avons obtenu la courbe 3 qui revouvre mieux

l'ensemble des points expérimentaux .

D - Discussion .

Dans le cas des complexes tranfert de charge faisant intervenir l'iode moléculaire comme accepteur d'électron et un solvant donneur, MULLIKEN fait une distinction entre complexes faibles du type I_2 - hydrocarbures aromatiques et complexes forts du type I_2 - solvant aminés selon les valeurs des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 (voir tableau 3, chapitre 1) .

De même dans le cas des complexes tranfert de charge faisant intervenir l'iode atomique PERSON et BULHER distinguent les complexes de type I.π , I.ROH, I·RX (X étant halogène). Cependant, compte tenu de nos résultats expérimentaux, on remarquera que la valeur de S_{01} , β_0 et C_1 reste sensiblement identique quelle que soit la catégorie du solvant-donneur . Ceci peut s'expliquer en considérant que l'affinité électronique de l'iode atomique ($E_A^{(I.)} = (3,07 \pm 0,05)$eV (19)),très supérieure à celle de l'iode moléculaire ($E_A\ (I_2) = (1,3 \pm 0,5)$ eV (19)), masque les intéractions secondaires plus faibles conduisant à classer les solvants-donneurs en différentes catégories .

IV - CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'identification des espèces transitoires issues de la photodissociation de l'iode en solution dans le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol .

En excitant par impulsion laser à 530 nm des solutions alcooliques d'iode contenant des concentrations très faibles en I^- et I_3^- , nous avons observé l'apparition dans l'ultra-violet de bandes d'absorption transitoires que nous avons attribué à un complexe par transfert de charge entre l'iode atomique et l'alcool . Nous avons constaté que l'énergie correspondant à la longueur d'onde du maximum d'absorption

dépend du potentiel d'ionisation de l'alcool, conformément à la théorie de MULLIKEN .

Nos résultats expérimentaux nous ont conduit à remarquer que la valeur des paramètres S_{01} , β_0 et C_1 , introduit par MULLIKEN et PERSON pour classer quantitativement la force d'un complexe par transfert de charge, reste identique quelle que soit la catégorie de solvant-donneur. Nous avons alors supposé que l'affinité électronique de l'iode atomique, très supérieure à celle de l'iode moléculaire, masque les interactions secondaires plus faibles, conduisant à classer les solvants donneurs en différentes catégories .

Du point de vue cinétique, nos résultats expérimentaux montrent que le mécanisme réactionnel de la photodissociation en solution alcoolique est le même que celui qui a été proposé dans le cas de l'eau; nous avons mesuré le rendement quantique de photodissociation et la constante de vitesse de recombinaison de l'iode atomique. La faible valeur du rendement quantique ($\Phi < 5$ %) met en évidence la grande efficacité de l'effet cage dans les solvants alcooliques et la valeur de la constante de vitesse de recombinaison ($k \sim 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$) montre que cette dernière est contrôlée par la diffusion .

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DE SOLUTIONS ALCOOLIQUES D'IODE EN PRESENCE D'IONS I^- ET I_3^- . MISE EN EVIDENCE DE I_4^- .

En excitant, par photolyse éclair, des solutions éthanoliques d'ions I^- , DOBSON et GROSWEINER (51) ont montré que l'ion I_2^- présentait deux bandes d'absorption, l'une située entre 350 et 400 nm et l'autre entre 700 et 800 nm . La bande d'absorption de I_2^- dans le rouge et l'infrarouge a été assez peu étudiée, car l'électron-solvaté qui se forme également lors de la photolyse des ions I^-, absorbe dans ce même domaine de longueur d'onde et recouvre partiellement l'absorption due à I_2^- .

En photolysant des solutions alcooliques d'iode en présence d'ion I^- , il se forme également l'ion I_2^- , sans que ce radical anion soit accompagné de l'électron solvaté. Ainsi, nous avons pu déterminer les caractéristiques spectroscopiques et cinétiques des absorptions transitoires qui apparaissent dans cette seconde région spectrale .

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

En ajoutant aux solutions alcooliques d'iode de l'iodure de potassium, il se forme l'ion complexe I_3^- selon l'équilibre :

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad K_{I_3^-}$$

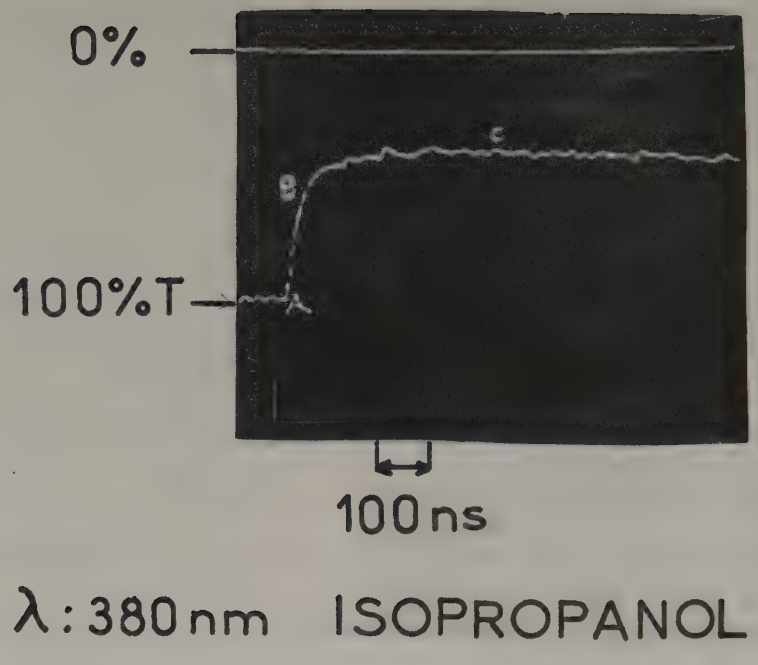


FIGURE 25 : Absorption transitoire observée dans l'isopropanol .
Partie A-B : Absorption de l'espèce I.Isopropanol .
Partie B-C : Absorption de l'ion I_2^- .
Balayage : 100 ns.

Sur le tableau 14 nous avons rassemblé les valeurs de $K_{I_3^-}$ évaluées par différents auteurs en polarographie, et par nous-même en spectroscopie .

SOLVANT	$K_{I_3^-} = \frac{\lvert I_3^- \rvert_{eq.}}{\lvert I_2 \rvert_{eq.} \lvert I^- \rvert_{eq.}}$ à 25°C	METHODE DE MESURE	Réf.
Eau	741, 723	Spectroscopie	(65)
	768, 751	Polarographie	(64)(66)
Méthanol	$1,5.10^4$	Polarographie	(69)
Ethanol	$3 .10^4$	Spectroscopie	ce travail
	$1,37.10^4$	Polarographie	(67)
Isopropanol			
Tertiobutanol	$2,9.10^5$	Spectroscopie	ce travail
	$1,2.10^5$	Polarographie	(68)

- TABLEAU 14 -

Constante d'équilibre entre $\lvert I_2 \rvert$ $\lvert I^- \rvert$ et $\lvert I_3^- \rvert$ dans différents solvants.

On remarquera sur ce tableau que l'augmentation de $K_{I_3^-}$, lorsque l'on passe de l'eau au tertiobutanol, modifie considérablement le rapport $\frac{\lvert I_3^- \rvert}{\lvert I^- \rvert}$. Ainsi dans le tertiobutanol, à l'équilibre, presque tous les ions I^- sont sous la forme d'ions complexes I_3^-, alors que, dans l'eau, une partie seulement des ions I^- sont complexés à I_2 .

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Examen de la région spectrale 300 - 400 nm .

En excitant par l'impulsion laser, des solutions alcooliques d'iode en présence d'ions I^-, on retrouve entre 300 et 400 nm, la bande de

FIGURE 26 : Absorptions transitoires observées dans le rouge et le proche infrarouge .
$|I_2| \sim 4{,}5.10^{-4}$ M et $|I_3^-| \sim 3{,}2.10^{-5}$ M
A : dans l'eau
B : dans l'isopropanol

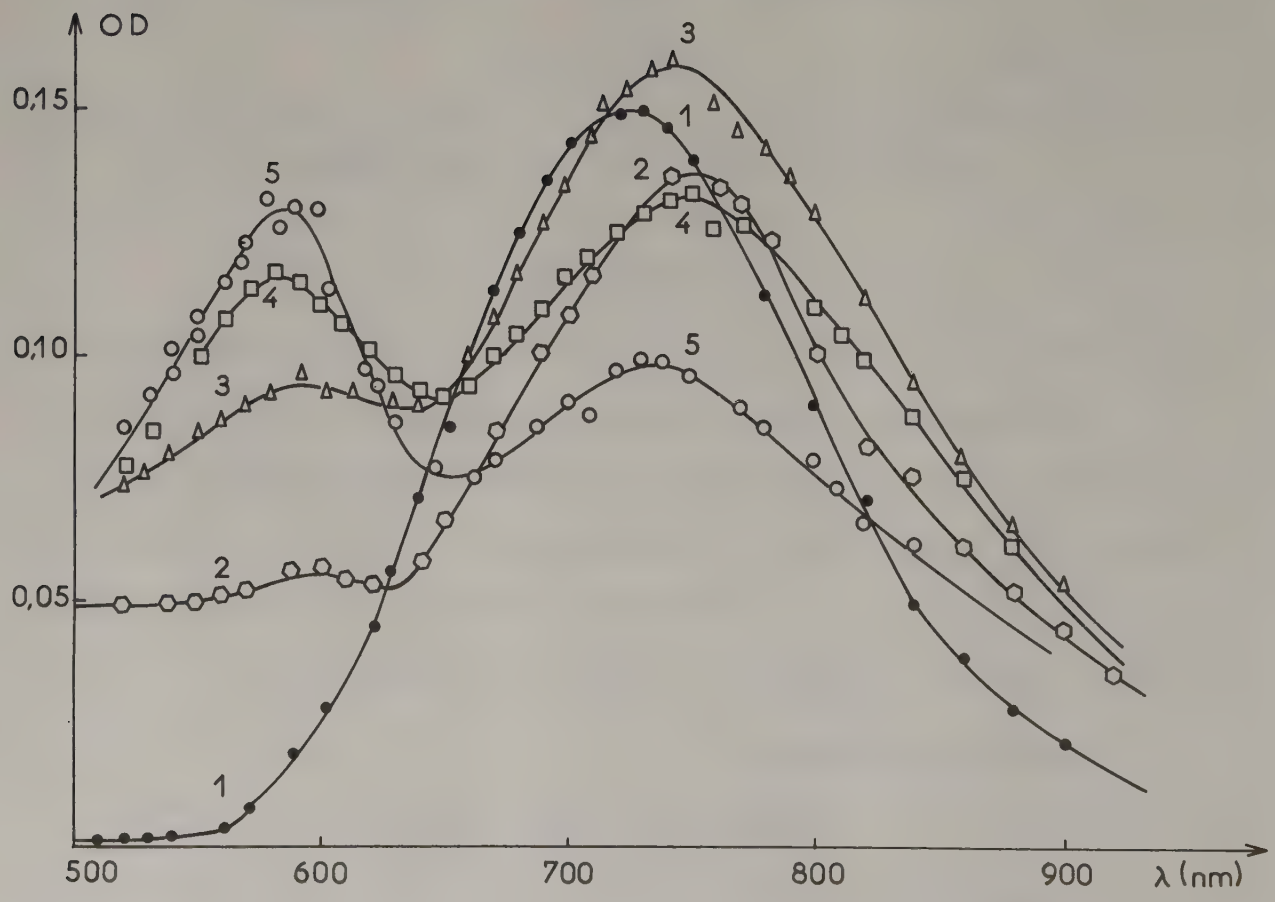


FIGURE 27 : Spectres d'absorption attribués à l'ion I_4^- ($\lambda_{MAX} \simeq$ 590 nm) et à l'ion I_2^- ($\lambda_{MAX} \sim$ 740 nm) dans (1) l'eau, (2) le méthanol, (3) l'éthanol, (4) l'isopropanol, (5) le tertiobutanol .
$|I_2| \sim 4{,}5.10^{-4}$ M et $|I_3^-| = 3{,}2.10^{-5}$ M

transfert de charge I.Alcool étudiée dans le chapitre précédent, mais il s'y supperpose une seconde absorption transitoire dont l'intensité dépend de la concentration en I^-. Cependant, on peut les distinguer l'une de l'autre par leur cinétique de formation . Sur la figure 25 la partie AB de la trace de l'oscillogramme correspond à l'absorption transitoire se formant pendant l'impulsion laser, alors que la partie BC n'apparaît qu'en présence d'ions I^- . Le spectre d'absorption de cette seconde espèce qui présente un maximum à 380 nm quel que soit l'alcool utilisé est attribué à l'ion radical I_2^- .

B - Examen de la région spectrale 550 - 800 nm .

1° - Spectre des absorptions transitoires observées.

Lorsque l'on augmente la concentration en ions I^- , il apparait dans le rouge et le proche infrarouge deux bandes d'absorptions transitoires de plus en plus intenses dont les maximas sont situés à 740 nm et 590 nm quel que soit l'alcool utilisé. La présence de la seconde bande d'absorption à 590 nm est tout à fait inattendue, car dans l'eau aussi bien que dans l'éthanol, une seule bande située à 740 nm et attribuée à I_2^- , avait été jusqu'alors observée dans cette région spectrale .

Sur les oscillogrammes de la figure 26, nous avons enregistré en fonction de la longueur d'onde les absorptions transitoires observées dans l'eau ($|I_2|_{eq.} = 5.10^{-4}$ M , $|I_3^-|_{eq.} = 3,2.10^{-5}$ M et $|I^-|_{eq.} = 8.10^{-5}$ M) et dans l'isopropanol ($|I_2|_{eq.} = 4,4.10^{-5}$ M, $|I_3^-|_{eq.} = 3,5.10^{-5}$ M et $|I^-|_{eq.} = 0,08.10^{-5}$ M).

Sur la figure 27, nous avons porté la valeur maximale des absorptions transitoires enregistrées en fonction de la longueur d'onde dans

l'eau (1), le méthanol (2), l'éthanol (3), l'isopropanol (4), et le tertiobutanol (5). Ces spectres d'absorption ont été déterminés à partir de solutions contenant des concentrations en I_2 et en I_3^- respectivement égales à 5.10^{-4} et 3.10^{-5} M.

SOLVANT	EAU	METHANOL	ETHANOL	ISOPROPANOL	TERTIOBUTANOL
$K_{(I_3^-)}$	750	$1,5.\ 10^4$	3.10^4	$\sim\ 10^5$	$3\ .10^5$
$\lvert I_2 \rvert_{eq.}$	50.10^{-5} M	$49\ .\ 10^{-5}$M	46.10^{-5}M	44.10^{-5}M	$47.\ 10^{-5}$M
$\lvert I_3^- \rvert_{eq.}$	$3,0.10^{-5}$ M	$3,0.10^{-5}$M	$3,2.10^{-5}$M	$3,5.10^{-5}$	$3,0.\ 10^{-5}$M
$\lvert I^- \rvert_{eq.}$	$8,1.10^{-5}$ M	$0,40.10^{-5}$M	$0,23.10^{-5}$M	$0,08.10^{-5}$M	$0,023.10^{-5}$M
DO_{590nm}	0	0,055	0,095	0,115	0,13
DO_{740nm}	0,15	0,137	0,16	0,13	0,098

TABLEAU 15

Concentrations en I_2 , I_3^- et I^- utilisées pour déterminer les spectres d'absorptions de la figure 27 .

2° - Effet de la concentration en I_3^- .

Quel que soit l'alcool utilisé, lorsque la concentration en I_3^- augmente, les densités optiques à 740 nm et à 590 nm augmentent également, sauf dans le cas du méthanol où l'absorption située à 590 nm atteint rapidement une valeur limite .

Dans l'éthanol et l'isopropanol la densité optique à 740 nm est toujours supérieure à la densité optique à 590 nm, alors que dans le tertiobutanol elle peut lui être inférieure ou supérieure selon la concentration en I_3^- (voir figure 28) . Cependant ,

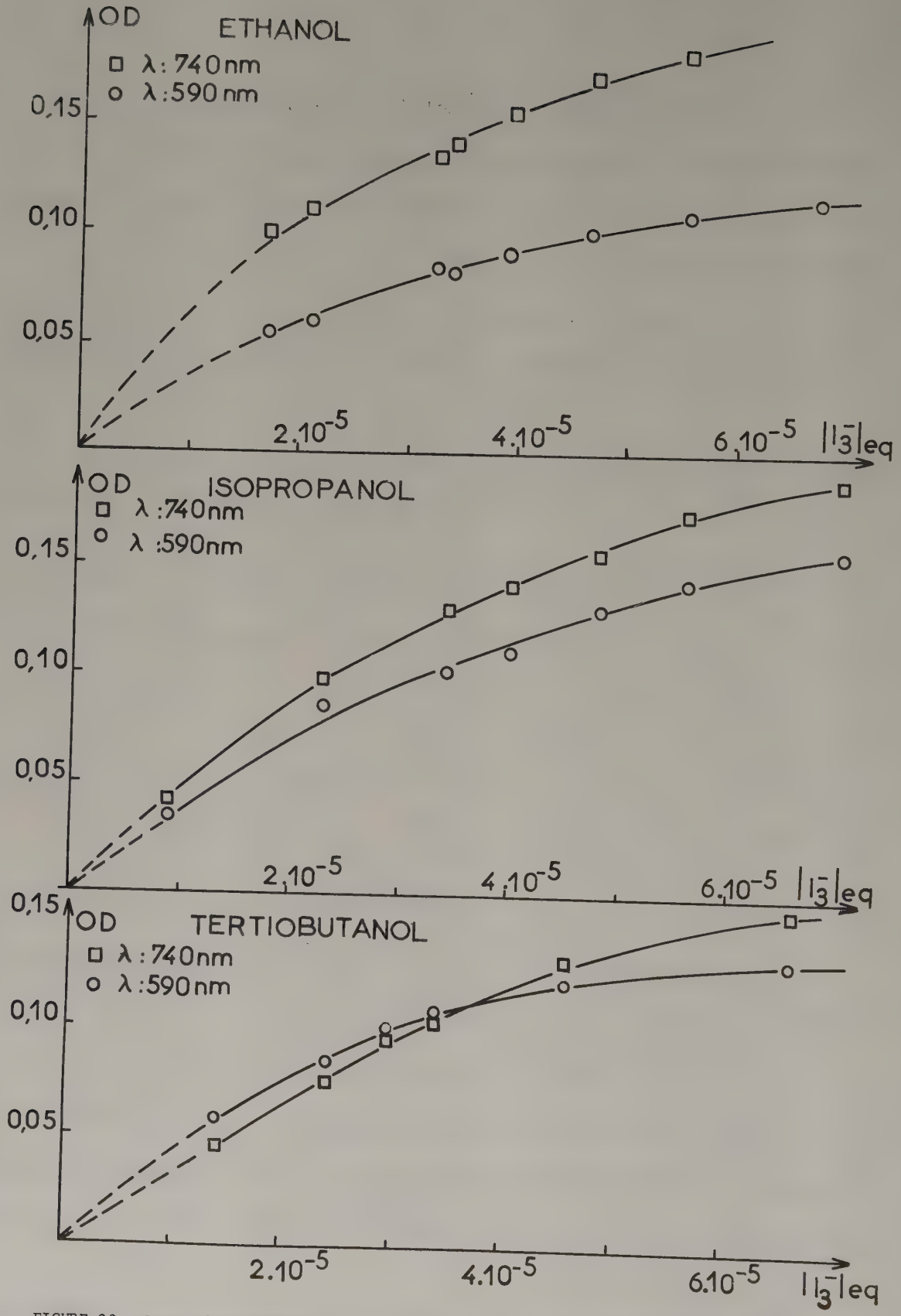


FIGURE 28 : Densité optique mésurée à 740 nm et à 590 nm en fonction de la concentration en I_3^- .

il faut bien préciser que les variations de l'intensité des deux bandes d'absorption sont des mesures apparentes puisqu'elle se recouvrent partiellement .

Par ailleurs, lorsque la concentration en I_3^- est importante, cet ion absorbe dans la région spectrale 400 - 500 nm, utilisée pour l'excitation de l'iode et donne directement naissance à I_2^- suivant la réaction :

$$I_3^- \xrightarrow{h\nu} I_2^- + I.$$

3° - Effet de la température .

Nous avons porté sur la figure 29 la densité optique des absorptions transitoires observées dans le tertiobutanol en fonction de la longueur d'onde, lorsque la température de la solution est à 27°C , 40°C et 59°C. On constate que lorsque la température augmente, la bande d'absorption située à 590 nm disparait presque complètement alors que l'absorption centrée à 740 nm, ne décroit que légèrement .

C - Caractéristiques cinétiques des absorptions transitoires .

L'intensité des absorptions transitoires situées à 590 nm et à 740 nm évoluant différemment en fonction de la concentration en I_3^- et de la température, il est clair que ces deux bandes d'absorption doivent être attribuées à deux espèces différentes . La bande à 740 nm , qui apparait dans tous les alcools est très certainement due à l'ion I_2^- . La bande d'absorption à 590 nm, qui n'avait jamais été décelée auparavant doit être attribuée à une autre espèce dont nous chercherons à préciser la nature par les études cinétiques qui suivent .

1° - Cinétique de disparition des absorptions transitoires .

La cinétique de disparition des absorptions transitoires situées à 590 nm et 740 nm ne suit pas rigoureusement une loi cinétique du 2ème ordre, bien que ce soit ce type de paramétrage qui donne les meilleurs résultats . Ceci semble indiquer que leur disparition n'est pas due exclusivement à une recombinaison bimoléculaire d'espèces identiques .

SOLVANT	METHANOL	ETHANOL	ISOPROPANOL	TERTIOBUTANOL
$(\frac{k}{\epsilon})_{590}$ (cm s^{-1})	5.10^6	4.10^6	$2,45.10^6$	$1,84.10^6$
$(\frac{k}{\epsilon})_{740}$ (cm s^{-1})	$4,4.10^6$	4.10^6	$3,6.10^6$	$2,8.10^6$
$\epsilon_{740}^{Sc} \sim 3.000$ k ($M^{-1}s^{-1}$)	$13,2.10^9$	$6,3.10^9$	$10,8.10^9$	$8,4.10^9$
k diff. calculé à 30°C ($M^{-1}s^{-1}$)	$14,7.10^9$	$6,77.10^9$	$3,81.10^9$	$2,02.10^9$

- TABLEAU 16 -

Cinétique de désactivation des absorptions transitoires à 590 nm et à 740 nm dans différents alcools .

En utilisant des concentrations en I_2 et I_3^- respectivement égales à $4,5.10^{-4}$ M et $3,2.10^{-5}$ M, nous avons mesuré dans les quatres alcools, à partir de la pente des droites obtenues, le rapport $(\frac{k}{\epsilon})_\lambda$, k étant la constante de vitesse de disparition de l'espèce absorbant à la longueur d'onde λ avec un coefficient d'extinction moléculaire ϵ .

Les résultats obtenus, rassemblés sur la tableau 16 montrent que les valeurs de $(\frac{k}{\epsilon})$ à 590 nm et à 740 nm , diminuent lorsque l'on passe du méthanol au tertiobutanol .

2° - Cinétique de formation des espèces transitoires .

La spectroscopie par impulsion laser nous a permis de préciser dans le tertiobutanol, les cinétiques de formation des espèces responsables des absorptions transitoires à 590 nm et à 740 nm .

Les concentrations en I_2 , I^- et I_3^- sont les suivantes :

$$|I_2| \simeq 9.10^{-4} \text{ M}$$

$$|I^-| \simeq 0,4.10^{-6} \text{ M}$$

$$|I_3^-| \simeq 10^{-4} \text{ M}$$

Sur l'oscillogramme de la figure 30, nous avons enregistré la transmission de la solution en fonction des temps à 590 et à 740 nm .

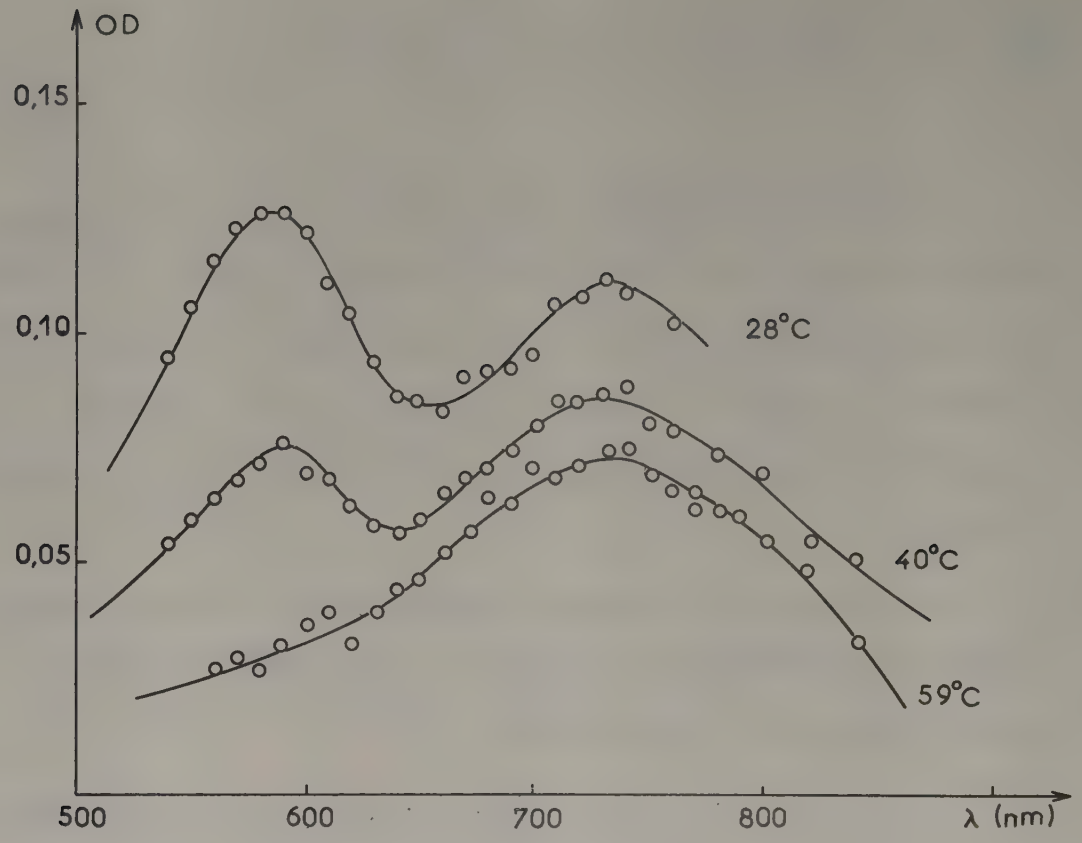


FIGURE 29 : Spectre d'absorption attribué à l'ion à I_4^- lorsque l'on fait varier la température de la solution .

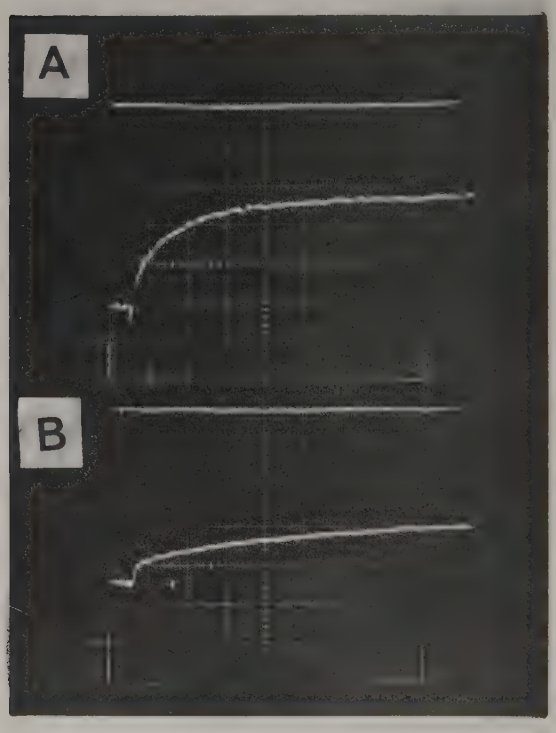


FIGURE 30 : Absorptions transitoires observées dans le tertiobutanol .
$|I_2| \sim 9.10^{-4}$ M , $|I_3^-| \sim 10^{-4}$ M , $|I^-| \sim 4.10^{-7}$ M .
A : λ = 590 nm , balayage 200 ns .
B : λ = 740 nm , balayage 200 ns .

On constatera que les deux absorptions transitoires apparaîssent lentement et résultent donc de réactions thermiques secondaires . On remarquera également que l'espèce absorbant à 590 nm atteint sa concentration maximum avant l'ion I_2^- situé à 740 nm .

Par ailleurs, le " saut " initial de la transmission à 740 nm est du à la formation directe de I_2^- par photolyse de I_3^- , qui étant en concentration relativement importante absorbe une partie de la lumière actinique d'excitation .

Les cinétiques de formation des espèces transitoires absorbant à 590 nm et à 740 nm suivent une loi du 1er ordre ainsi qu'on peut le constater sur la figure 31 où nous avons porté $\log (DO_{MAX} - DO_t)$ en fonction du temps .

La pente des deux droites obtenues sont les suivantes :

$\lambda = 590$ nm pente $= (3,3 \pm 0,3).10^6 s^{-1}$.

$\lambda = 740$ nm pente $= (1,1 \pm 0,3).10^6 s^{-1}$.

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION

A - Attribution de l'absorption transitoire située à 590 nm . Mise en évidence de I_4^- .

Tout d'abord, nous avions pensé que l'absorption située à 590 nm correspondait à une transition électronique interne de l'ion I_2^- . En effet, DELBECQ et Coll (70), en irradiant par des rayons X des cristaux de KI , ont trouvé que l'ion I_2^- possède quatre bandes d'absorption, l'une située à 400 nm, serait due à une transition électronique du type :

$$^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Sigma_g^+$$

les deux autres, situées à 800 nm et 1150 nm, correspondraient à des transitions électroniques du type :

$$^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Pi_g 1/2$$

$$^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Pi_g 3/2$$

Enfin, une quatrième bande d'absorption d'intensité faible, située à 585 nm, serait due à la transition :

$$^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Pi_u$$

cette transition u $\longrightarrow$ u , interdite par les règles de sélection dans le cas du chlore et du brome, deviendrait modérement permise dans le cas de l'iode à cause de l'augmentation du couplage spin-orbite du à l'effet d'atome lourd .

Nous avions également envisagé l'existence d'une transition de transfert de charge entre I_2^- et le solvant (C.T.T.S) :

$$I_2^- \text{ solvant} \longrightarrow I_2 \text{ solvant}^-$$

puisque l'intensité de la bande à 590 nm dépend de la nature du solvant. Cependant, plusieurs faits expérimentaux infirment ces deux hypothèses : Les absorptions situées à 590 nm et à 740 nm ne se forment pas simultanément et leur intensité relative varie avec la température et la concentration en I_3^- .

L'existence d'un ion complexe I_4^- , qui n'avait jamais été envisagée , se formant à partir de la réaction d'équilibre :

$$I + I_3^- \rightleftharpoons I_4^- \qquad K_{I_4^-}$$

nous a paru plus probable, car cette hypothèse permet de rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux .

En effet :

1 - L'absorption transitoire à 590 nm qui apparaît lentement au cours d'une étape thermique secondaire, est nécessairement liée à l'iode atomique formé au cours de l'étape photochimique primaire.

2 - Cette absorption est d'autant plus intense que la concentration en I_3^- est plus importante. A la limite, lorsque les concentrations en I^- et I_3^- sont très faibles, il n'existe aucune absorption transitoire dans cette région spectrale .

3 - La concentration en I_3^- étant maintenue constante, l'intensité de l'absorption transitoire augmente lorsque l'on passe de l'eau au méthanol , à l'éthanol, à l'isopropanol et au tertiobutanol. Ceci peut s'expliquer aisément si on admet que la constante d'équilibre $K_{I_4^-}$ augmente lorsque l'on passe de l'eau au tertiobutanol . Cette dernière hypothèse est très vraisemblable puisque nous avons déja constaté que la valeur de $K_{I_3^-}$ est beaucoup plus grande dans les solvants alcooliques que dans l'eau .

4 - Lorsque la température de la solution augmente, nous avons constaté que la bande d'absorption attribuée à I_4^- disparait presque complètement . En effet, il est bien connu que la valeur de la constante d'équilibre des ions polyiodures en solution est très sensible à la température (71) .

Dans le tertiobutanol, la valeur de $K_{I_3^-}$, que nous avons mesurée par spectroscopie, est de l'ordre de 4.10^5 à 26°C, alors qu'elle n'est plus que de 10^5 à 40°C ; ceci revient à diminuer la concentration en I_3^- . De même on peut supposer que $K_{I_4^-}$ diminue lorsque la tempé-

rature augmente. L'effet cumulé de ces deux factueurs est très défavorable à la formation de I_4^- .

5 - La longueur d'onde du maximum d'absorption à 590 nm est indépendante du type d'alcool utilisé ce qui est normal pour une espèce ionique du type I_4^- .

6 - Dans le tertiobutanol, la plus grande partie des ions I^- rajoutés se trouvent sous la forme d'ions complexes I_3^- puisque la constante d'équilibre $K_{I_3^-}$ est très grande . Dans ces conditions la réaction $I + I^- \longrightarrow I_2^-$, conduisant à la formation de I_2^- est peu efficace . L'ion I_2^- doit donc se former à partir d'un autre mécanisme . Nous avons pensé que la réaction $I_4^- \longrightarrow I_2^- + I_2$ est plus probable . On constate d'ailleurs expérimentalement sur les oscillogrammes de la figure 30 que l'ion I_4^- se forme avant I_2^- .

B - Mécanisme réactionnel .

Compte tenu de l'analyse des résultats expérimentaux exposés précédemment, nous sommes conduits à ajouter au mécanisme réactionnel proposé dans le cas de l'eau, les équilibres et réactions suivantes :

(6)(7) $I_2 + I^- \underset{7}{\overset{6}{\rightleftharpoons}} I_3^-$ $\qquad K_6 = \dfrac{k_6}{k_7}$

(8)(9) $I + I_3^- \underset{9}{\overset{8}{\rightleftharpoons}} I_4^-$ $\qquad K_8 = \dfrac{k_8}{k_9}$

(10)(11) $I_2 + I_2^- \underset{11}{\overset{10}{\rightleftharpoons}} I_4^-$ $\qquad K_{10} = \dfrac{k_{10}}{k_{11}}$

(12) $I + I_4^- \longrightarrow I_3^- + I_2$ $\qquad k_{12}$

(13) $I_4^- + I_4^- \longrightarrow I_3^- + (I_2 - I_3^-) \longrightarrow 2I_3^- + I_2$ $\qquad k_{13}$

Dans le cas de l'eau, où $|I_3^-| << |I^-|$, les nouveaux équilibres mentionnés ci-dessus ne jouent pratiquement aucun rôle et le traitement cinétique que nous avons détaillé au chapitre II reste valable .

Dans le cas des alcools, le rapport $|I_3^-|/|I^-|$ est très grand et nous nous interesserons exclusivement au cas du tertiobutanol où ce rapport est de l'ordre de 250 dans nos conditions expérimentales. Cependant, même dans ce cas, étant donné la complexité du système, il serait illusoire de penser que l'on peut déterminer avec précision la valeur des constantes de vitesse . Dans le paragraphe qui suit , nous avons évalué quelques grandeurs caractéristiques de I_4^-, moyennant des approximations qui simplifient le mécanisme réactionnel .

C - Détermination de quelques grandeurs caractéristiques de I_4^- en solution dans le tertiobutanol .

A partir du mécanisme exposé ci-dessus, la vitesse de formation de I_4^- est donnée par l'expression :

$$(14)\quad \frac{d|I_4^-|}{dt} = k_8\,|I||I_3^-| + k_{10}\,|I_2||I_2^-| - (k_9 + k_{11})|I_4^-| - k_{12}\,|I||I_4^-| - 2k_{13}|I_4^-|^2$$

Considérant des intervalles de temps limités aux quelques microsecondes qui suivent l'excitation lumineuse , nous admettrons que les concentrations en I_4^- et I_2^- sont beaucoup plus petites que les concentrations en I et I_3^- . Nous justifierons ultérieurement la validité de cette approximation . Dans ces conditions, on peut négliger toutes les réactions bimoléculaires faisant intervenir $|I_4^-|$ et $|I_2^-|$

L'expression (14) devient alors :

$$\frac{d|I_4^-|}{dt} = k_8\,|I||I_3^-| - (k_9 + k_{11})\,I_4^-$$

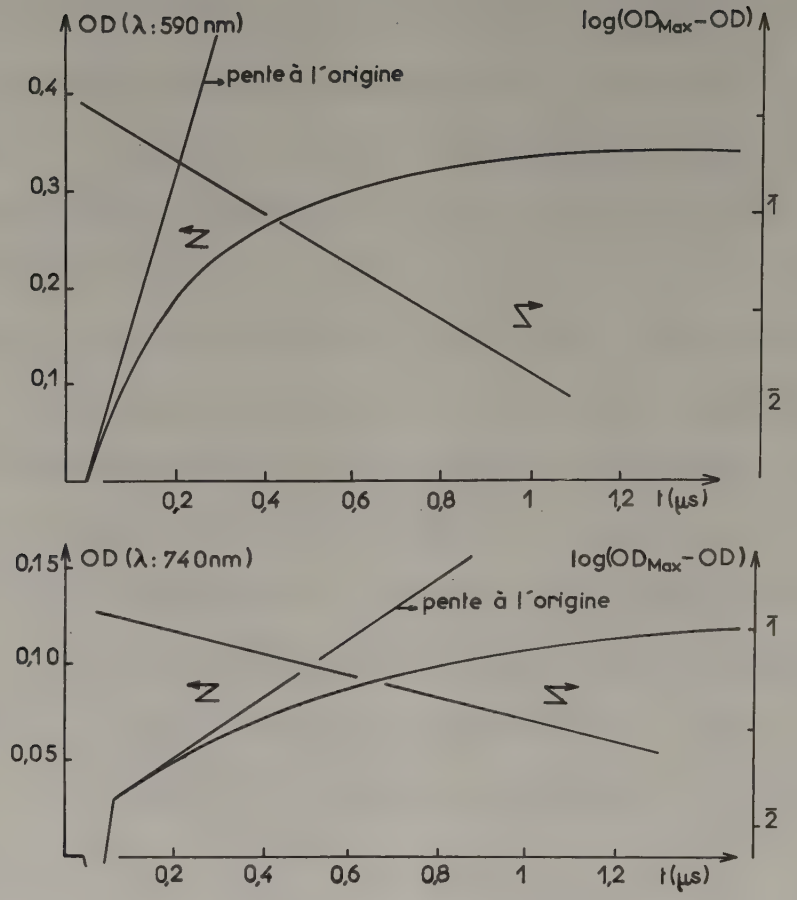


FIGURE 31 : Cinétique de formation des absorptions transitoires observées dans le tertiobutanol à 590 et à 740 nm .

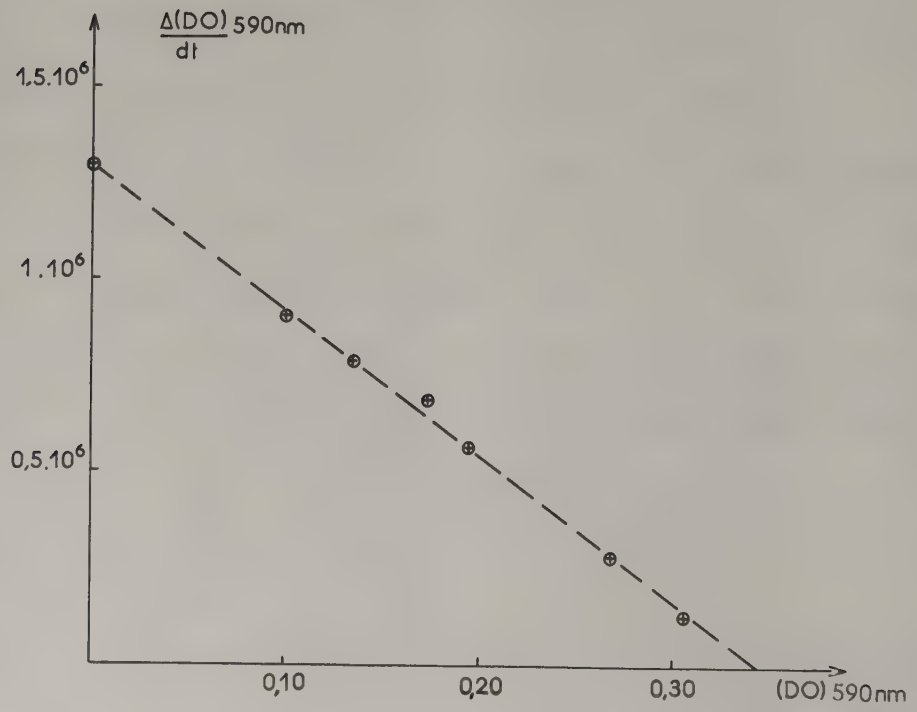


FIGURE 32 : Pente de la courbe $\left\{D.O\right\}_{590\ nm} = f\ (t)$

En appelant $|a - x|$, $|b - x|$ et $|x|$ les concentrations respectives en $|I^-|$, $|I_3^-|$ et $|I_4^-|$, cette expression peut s'écrire:

$$\frac{d|x|}{dt} = k_8 \, |a - x| \, |b - x| - (k_9 + k_{11}) \, |x|$$

ou en regroupant les termes en x et en négligeant les termes en x^2:

$$\frac{d|x|}{dt} = k_8 \, |a||b| - (k_8 a + k_8 b + k_9 + k_{11}) \, |x|$$

En remplaçant $|x|$, par sa valeur correspondante en densité optique et $|a|$ et $|b|$ par les termes $|I|_0$ et $|I_3^-|_0$, on obtient l'expression :

$$\frac{d\{DO_{I_4^-}\}}{dt} = \varepsilon_{I_4^-} \, l \, k_8 \, |I|_0 |I_3^-|_0 - (k_8 |I|_0 + k_8 |I_3^-|_0 + k_9 + k_{11}) DO_{I_4^-}$$

on détermine à chaque instant $d\{D.O_{I_4^-}\}/dt$ en mesurant expérimentalement la pente de la courbe $D.O_{I_4^-} = f(t)$ obtenue dans le tertiobutanol (voir figure 31) .

En portant ensuite les valeurs mesurées de $d\{D.O_{I_4^-}\}/dt$ en fonction de $D.O_{I_4^-}$ (voir figure 32), on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est identifiée à $\varepsilon_{I_4^-} \, l \, k_8 |I|_0 |I_3^-|_0$ et la pente à $k_8 |I|_0 + k_8 |I_3^-|_0 + k_9 + k_{11}$.

Nous avons trouvé :

(15) $\varepsilon_{I_4^-} \, l \, k_8 \, |I|_0 |I_3^-|_0 = 1{,}3.10^6 \ s^{-1}$

(16) $k_8 \, |I|_0 + k_8 \, |I_3^-|_0 + k_9 + k_{11} = 3{,}7.10^6 \ s^{-1}$

Si on suppose que k_8 est une constante de vitesse bimoléculaire controlée par la diffusion, on a dans le tertiobutanol :

$$k_8 = k_{diff.} = 2.10^9 \ M^{-1} s^{-1}$$

Sachant que $l = 5$ cm et $|I_3^-|_0 \simeq 10^{-4}$ M , la relation 15 devient :

$$\varepsilon_{I_4^-} |I|_0 = 1{,}3 \text{ cm}^{-1}$$

Par ailleurs, la densité optique maximum de I_4^- sur 1 cm est égale à :

$$\varepsilon_{I_4^-} |I_4^-| = 7.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

En divisant membre à membre les deux relations précédentes, nous obtenons :

$$\frac{|I|_0}{|I_4^-|} = 18$$

Ainsi, à partir d'une seule hypothèse ($k_8 = k_{diff.} = 2.10^9 M^{-1} s^{-1}$), on constate que la concentration en $|I|_0$ est très largement supérieure à celle de $|I_4^-|$ ce qui justifie nos approximations .

Pour obtenir à partir des équations 15 et 16 des renseignements supplémentaires sur les valeurs des différentes constantes de vitesse, il faut connaître la valeur de $|I|_0$ qui est proportionnelle au rendement quantique Φ de photodissociation . Sur ce tableau 17, nous avons fait varier Φ de 1% à 5% ; à chaque valeur de Φ correspond une valeur de $|I|_0$, qui reportée dans les expressions 15 et 16 permet de calculer $\varepsilon_{I_4^-}$ et $k_9 + k_{11}$. A partir des valeurs de $\varepsilon_{I_4^-}$ et de $\left\{DO_{I_4^-}\right\}_{MAX}$,on déduit $|I_4^-|_{MAX}$ ce qui permet de calculer le rapport :

$$\frac{|I_4^-|_{MAX}}{(|I|_0 - |I_4^-|_{MAX})(|I_3^-|_0 - |I_4^-|_{MAX})}$$

Φ	$-\Delta\lvert I_2\rvert$ (M)	$\lvert I\rvert_0$ (M)	$\epsilon_{I_4^-}$ (590nm)	$k_9 + k_{11}$ (s^{-1})	$\lvert I_4^-\rvert_{MAX}$ (M)	$\dfrac{\lvert I_4^-\rvert_{MAX}}{(\lvert I\rvert_0 - \lvert I_4^-\rvert_{MAX})(\lvert I_3^-\rvert_0 - \lvert I_4^-\rvert_{MAX})}$
1%	$1{,}25.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-5}$	$5{,}2\ .10^{4}$	$34{,}5.10^{5}$	$1{,}34.10^{-6}$	579
2%	$2{,}5\ .10^{-5}$	$5,\ 10^{-5}$	$2{,}6\ .10^{4}$	$34.\ 10^{5}$	$2{,}69.10^{-6}$	588
3%	$3{,}75.10^{-5}$	$7{,}5.10^{-5}$	$1{,}7\ .10^{4}$	$33{,}5.10^{5}$	$4{,}1\ .10^{-6}$	595
4%	$5.\ \ 10^{-5}$	$10.\ 10^{-5}$	$1{,}3\ .10^{4}$	$33.\ 10^{5}$	$5{,}4\ .10^{-6}$	605
5%	$6{,}25.10^{-5}$	$12{,}5.10^{-5}$	$1{,}04.10^{4}$	$32{,}6.10^{5}$	$6{,}7\ .10^{-6}$	615

- TABLEAU 17 -

Détermination de la valeur de la constante d'équilibre apparente entre $|I_4^-|$, $|I|_0$ et $|I_3^-|$ et du coefficient d'extinction moléculaire ϵ de I_4^- à 590 nm .

On peut constater sur ce tableau que, quelle que soit la valeur de Φ, le rapport $|I_4^-|_{MAX}/(|I|_0 - |I_4^-|_{MAX})(|I_3^-|_0 - |I_4^-|_{MAX})$ est toujours du même ordre de grandeur (environ 600), alors que le coefficient d'extinction moléculaire ϵ de I_4^- varie de 52.000 à 10.000 $M^{-1}cm^{-1}$.

En réalité Φ est très certainement compris entre 3% et 5% (comme dans le cas du méthanol, de l'éthanol et de l'isopropanol); dans ces conditions, la valeur de $\epsilon_{I_4^-}$ serait de l'ordre de $13.000 \pm 4.000\ M^{-1}cm^{-1}$.

D - Discussion .

Nos résultats expérimentaux montrent que l'existence et la stabilité des ions polyiodures en solution est fortement influencée par la nature du solvant . Ainsi , nous avons fait remarquer que la constante d'équilibre conduisant à la formation de I_4^- augmente lorsque l'on

passe de l'eau au tertiobutanol comme c'est le cas pour la constante d'équilibre conduisant à la formation de I_3^- .

D'une manière générale, les constantes d'équilibre des réactions de type :

$$I + I_n^- \rightleftarrows I_{n+1}^-$$

$$I_2 + I_n^- \rightleftarrows I_{n+2}^-$$

sont très grandes dans les solvants non aqueux et favorisent la formation des polyiodures supérieurs. Cet effet serait dû principalement, selon différents auteurs (72)(73) , aux variations de l'énergie de solvatation du milieu utilisé . Ainsi, dans un solvant protique tel que l'eau, l'ion I^- , qui possède une charge électrique localisée, est fortement solvaté et est stabilisé par le solvant, alors que les polyiodures I_3^- et I_4^- , qui ont un volume plus important et une charge électrique délocalisée, sont moins solvatés. A l'opposé, dans un solvant peu protique tel que le tertiobutanol, les polyiodures I_3^- et I_4^- seraient plus facilement solvatés que les ions iodures .

IV - CONCLUSION

En photolysant des solutions alcooliques d'iode en présence d'ions I^- et I_3^- , nous avons mis en évidence une nouvelle bande d'absorption transitoire, dont le maximum situé à 590 nm est indépendant de la nature de l'alcool utilisé. Nous avons montré, toutes choses étant égales, que l'intensité de cette absorption, augmente lorsque l'on passe de l'eau au méthanol, à l'éthanol, à l'isopropanol et au tertiobutanol. Nous avons également constaté que son intensité dépend de la température de la solution et de la concentration en I_3^- .

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre que cette absorption transitoire ne peut être attribuée à aucune espèce connue à ce jour et nous a conduit a admettre l'existence d'une nouvelle espèce , l'ion I_4^- , se formant à partir de l'équilibre :

$$I + I_3^- \rightleftharpoons I_4^-$$

Ceci n'est pas surprenant, si l'on considère que dans le tertiobutanol, plus de 99% de l'iodure de potassium rajouté se trouve sous forme d'ion complexe I_3^- . Dans ces conditions, l'ion I_2^- qui apparait également au cours de la photolyse, se formerait à partir de la dissociation de I_4^- .

Enfin, nous avons fait remarquer que la formation des ions polyiodures supérieurs tels que I_3^- ou I_4^- dépend de l'énergie de solvatation du milieu utilisé et se trouve d'autant plus favorisée que le solvant est moins protique .

TROISIEME PARTIE

DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'IODURE DE MERCURE (II) EN SOLUTION AQUEUSE

--- oOo ---

DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE DE L'IODURE DE MERCURE (II) EN SOLUTION AQUEUSE

Une application intéressante des résultats exposés précédemment est l'étude du mécanisme de la décomposition photochimique de composés inorganiques contenant de l'iode .

Aussi le comportement photochimique des halogénures de mercure (II) HgX_2 (X = Cl,Br ou I) en solution aqueuse est encore mal connu. LANGMUIR et HAYON (74) ont montré en spectroscopie par éclair, qu'il se formait des ions dihalogénures X_2^- sans pouvoir indiquer si ces ions apparaissaient directement pendant l'excitation lumineuse ou résultaient des réactions thermiques secondaires .

L'excellente résolution temporelle du montage de spectroscopie par impulsion laser, jointe à une excitation monochromatique beaucoup plus fine que tous les filtres organiques utilisés en spectroscopie par éclair conventionnelle, va nous permettre de préciser certains aspects du mécanisme réactionnel .

I - RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS

L'activité photochimique des halogénures de mercure (II) HgX_2 a été relativement peu étudiée. TREININ (75) a montré qu'en phase gazeuse, ces composés sont photodissociés en fragments HgX et X . On sait également que les solutions aqueuses (76) ou éthérées (77) de $HgCl_2$ sont instables sous irradiation U.V. et donnent naissance à des produits tels que Hg_2Cl_2 . D'une manière générale on s'est surtout

attaché à identifier les produits des réactions photochimiques et non pas les mécanismes réactionnels conduisant à ces produits (78) .

En solution aqueuse, les halogénures de mercure se dissolvent de plus en plus faiblement lorsque l'on passe du chlore à l'iode . Les réactions d'hydrolyse et d'ionisation, importantes dans le cas du chlore et du brome, deviennent négligeables dans le cas de l'iode et les ions X^-, formés au cours de ces réactions, se complexent très facilement avec $Hg X_2$ pour donner $Hg X_4^{--}$. Nous avons rassemblé sur le tableau 18 l'évolution de la valeur des constantes de solubilité, d'hydrolyse, d'ionisation et de complexation de $Hg X_2$ avec X^- en solution aqueuse .

$Hg X_2$	$Hg Cl_2$	$Hg Br_2$	$Hg I_2$
Solubilité maximale à 25°C	0,27 M	$1,7.10^{-2}$ M	$1,30.10^{-4}$ M
Hydrolyse $Hg X_2 + H_2O \rightleftarrows HgXOH + H^+ + X^-$	> 2 %	~ 1 %	négligeable
Ionisation : $Hg X_2 \rightleftarrows Hg X^+ + X^-$			
Complexation avec X^-			
$Hg X_2 + X^- \rightleftarrows Hg X_3^-$ K	~ 7	~ 230	5.10^3
$Hg X_2 + 2X^- \rightleftarrows Hg X_4^{--}$ (à 25°C)	~ 70	~ 6.10^5	8.10^7

- TABLEAU 18 -

Evolution de la valeur de différentes constantes dans la série des halogénures de mercure (II) en solution aqueuse .

Les spectres d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction moléculaire de ces composés sont représentés sur la figure 33 .

Récemment un travail expérimental important sur la photolyse de $Hg\,X_2$ en solution aqueuse a été publié par LANGMUIR et HAYON (74), en vue d'établir l'acte photochimique primaire. Utilisant un montage de spectroscopie par éclair classique ces auteurs ont montré que :

1° - les composés $Hg\,Cl_2$ et $Hg\,Br_2$ donnent lieu à des absorptions transitoires dont les maximas respectifs situés à 340 nm et 360 nm, sont attribués aux ions Cl_2^- et Br_2^- .

2° - L'absorption transitoire formée à partir de $Hg\,I_2$ et dont le maximum est situé à 330 nm, ne peut être identifiée à I_2^- . Mais, en rajoutant de petites quantités d'ions I^- aux solutions de $Hg\,I_2$, il apparaît de nouvelles absorptions transitoires caractéristiques de l'ion radical I_2^- (λ_{MAX} = 385 nm et $\epsilon_{MAX} = 15.600 \pm 3.000\ M^{-1}\,cm^{-1}$ (50)) LANGMUIR et HAYON remarquent en outre que la formation de I_2^- se fait au détriment du produit absorbant à 330 nm .

Selon ces auteurs différents mécanismes peuvent expliquer la formation des ions radicaux X_2^- :

- (I) soit le transfert d'un électron d'une molécule d'eau à $Hg\,I_2$ pour donner un radical OH. .

$$Hg\,X_2\ ,\ H_2O \xrightarrow{h\nu} \left[Hg\,X_2\right]^- + H^+ + OH. \qquad (1)$$

Le radical hydroxyle réagirait alors avec les ions X^- présents dans la solution (provenant des réactions d'ionisation et d'hydrolyse) pour former X_2^- selon les réactions :

$$OH. + X^- \longrightarrow X. + OH^- \qquad (2)$$

$$X. + X^- \rightleftharpoons X_2^- \qquad (3)$$

- (II) soit un réarrangement intramoléculaire de la charge électronique :

$$Hg\,X_2 \longrightarrow \left[Hg^+\,X_2^-\right] \longrightarrow X_2^- + Hg^+ \qquad (4)$$

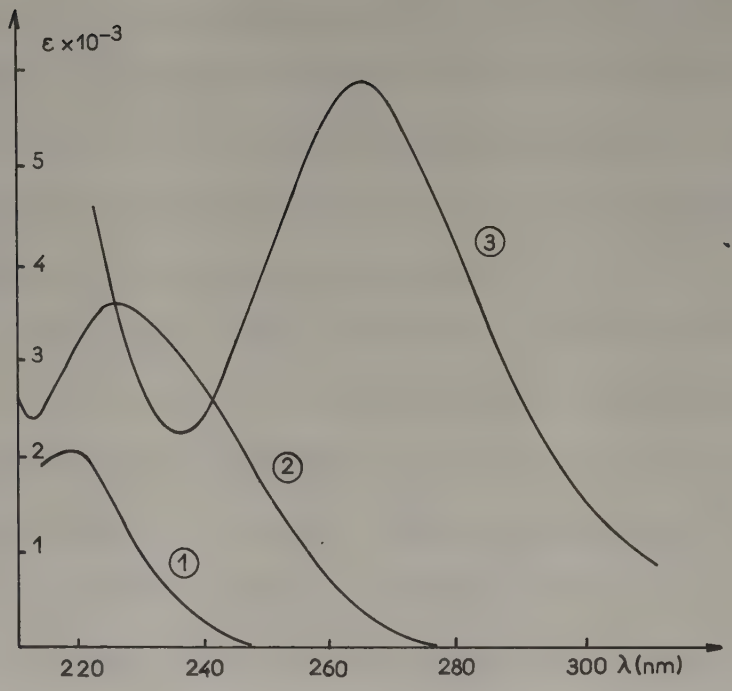


FIGURE 33 : Spectres d'absorption des halogénures de mercure (II) en solution aqueuses .

(1) $Hg\ Cl_2$,(2) $Hg\ Br_2$, (3) $Hg\ I_2$

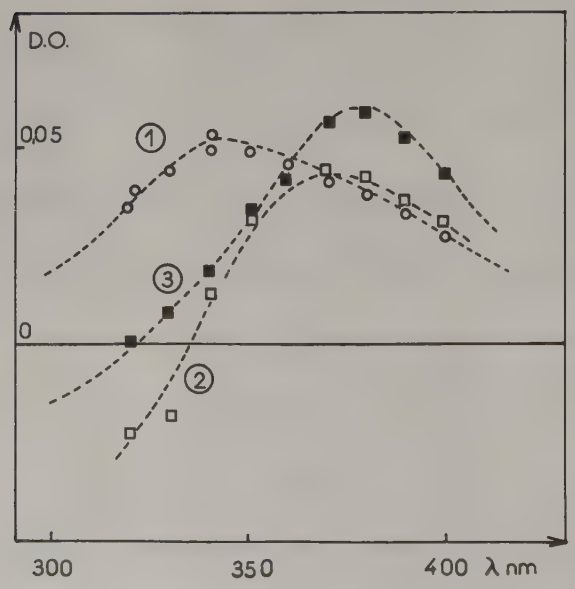


FIGURE 34 : Spectres des absorptions transitoires déterminés en photolysant :

-(1) $Hg\ I_2$ (6.10^{-5} M) immédiatement après l'impulsion laser .

- $Hg\ I_2$ (6.10^{-5} M) en présence de $|I^-| \sim 10^{-5}$ M

(2) immédiatement après l'impulsion laser .

(3) 1 µs après l'impulsion laser .

suivi par la formation de l'ion radical X_2^- .

- (III) soit par une simple rupture homolytique de la liaison mercure halogène .

$$X\,Hg\,X \xrightarrow{h\nu} {}^{*}_{g}\,X + X \qquad (5)$$

suivi de l'équilibre :

$$X + X^- \rightleftharpoons X_2^- \qquad (6)$$

Parmi ces différents mécanismes LANGMUIR et HAYON éliminent le premier en se servant du fait que la concentration en X_2^- est indépendante du pH alors que la constante de vitesse de la réaction (2) est connue pour dépendre du pH (79). Par ailleurs, l'addition de désactivateur de radicaux OH. ne réduit pas la concentration en I_2^-. Cependant, les données expérimentales précédentes sont insuffisantes pour permettre à ces auteurs de choisir entre les processus (II) et (III) .

Dans le cas des solutions aqueuses de H_gI_2 , nous avons cherché à mettre en évidence en spectroscopie par impulsion laser si l'ion I_2^- est un produit primaire de la photolyse de HgI_2 ou s'il résulte de réactions thermiques secondaires, ce qui nous a permis d'en déduire le mécanisme réactionnel correct .

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le montage expérimental utilisé est représenté sur la figure 2 nous avons ajouté sur le parcours du faisceau laser un second cristal de K.D.P. de sorte que la longueur d'onde d'excitation est maintenant de 264,5 nm . On obtient en pratique des impulsions ayant une énergie de 40 à 60 mJ ce qui correspond à $0{,}8.10^{-7}$ et $1{,}2.10^{-7}$ N photons . La cellule de mesure a un trajet optique de 5 cm et la concentration

d'Hg I_2 est d'environ 6.10^{-5}M, ce qui donne à 265 nm une densité optique voisine de l'unité. Les spectres des absorptions transitoires sont obtenus point par point à des temps donnés après la fin de l'impulsion laser et les absorptions mesurées sont reportées en densités optiques en fonction de la longueur d'onde. Pour étudier la solution d'Hg I_2 en présence d'ions I^-, nous avons rajouté à la solution précédente, à l'aide d'une micropipette, de petites quantités d'iodure de potassium préalablement titré. La concentration en ion I^- libre est alors calculée en tenant compte du fait qu'une partie des ions I^- se complexent avec Hg I_2 pour former Hg I_4^{--}.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'excitation, par l'impulsion laser à 265 nm, d'une solution aqueuse de Hg I_2 (6.10^{-5} M), donne lieu à des absorptions transitoires ayant un maximum à 340 nm. Le spectre d'absorption correspondant, enregistré juste après l'impulsion laser, est donné sur la figure 34 spectre 1 .

Les absorptions transitoires décroissent uniformément selon un processus de 1er ordre et la constante de vitesse déterminée à 340 et 385 nm est de $2,5.10^5$ s^{-1} .

Lorsque l'on ajoute à la solution précédente de petites quantités d'iodure de potassium, les caractéristiques spectrales et cinétiques des absorptions transitoires sont modifiées . La bande d'absorption diminue considérablement dans le domaine de longueur d'onde inférieur à 350nm et la variation de la densité optique mesurée Δ (DO) devient négative en dessous de 335 nm. Cependant, une microseconde après la fin de l'impulsion laser, il apparait une autre absorption transitoire avec un maximum situé à 385 nm (voir figure 34 -spectre 2 et 3).

Sur la figure 35 , nous avons comparé l'évolution de la densité optique transitoire mesurée à 385 nm en fonction du temps, lorsque Hg I_2

est seul (courbe 1) avec celles obtenues en présence de quantités croissantes d'ions I^- (courbes 2a , 2b, 2c, 2d....). On observe dans les deux cas la même absorption transitoire initiale, mais en présence d'ions I^- il s'y superpose une autre absorption qui croît lentement et dont l'intensité dépend de la concentration en ions I^- .

IV - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Le spectre de l'absorption transitoire représenté sur la figure 34, courbe 1 , est identique à celui observé par LANGMUIR et HAYON, mais que ces auteurs n'ont pas identifié. Il s'agit très probablement de l'espèce H_gI puisque d'une part,cette absorption se forme pendant l'impulsion laser et que d'autre part, en phase gazeuse, HgI possède une transition électronique aux environs de 320 nm (80).

En présence d'ions I^- la bande d'absorption située entre 360 et 400 nm est attribuée à l'ion I_2^- . Dans la région spectrale 320 -360 nm, la densité optique négative $\Delta (DO)_{320 - 360\ nm}$ ne signifie pas necessairement que I_2^- ou I^- réagissent avec HgI, ainsi que cela avait été affirmé précédemment. En effet, la concentration en $Hg\ I_2$ diminuant au cours de la photolyse, il se produit également une diminution de la concentration en $Hg\ I_4^{--}$ puisque ces deux espèces sont en équilibre et que $Hg\ I_4^{--}$ absorbe fortement dans la région spectrale 320 - 360 nm . Par ailleurs le complexe $Hg\ I_4^{--}$ peut être photolysé par l'excitation lumineuse , puisque cette dernière espèce absorbe aussi à 265 nm .

En définitive, il apparait que cette région spectrale est extrêmement complexe à analyser à cause de la superposition des absorptions dues à différentes espèces . Par contre, nous avons pu étudier en détail le comportement cinétique de l'absorption transitoire à 385 nm.

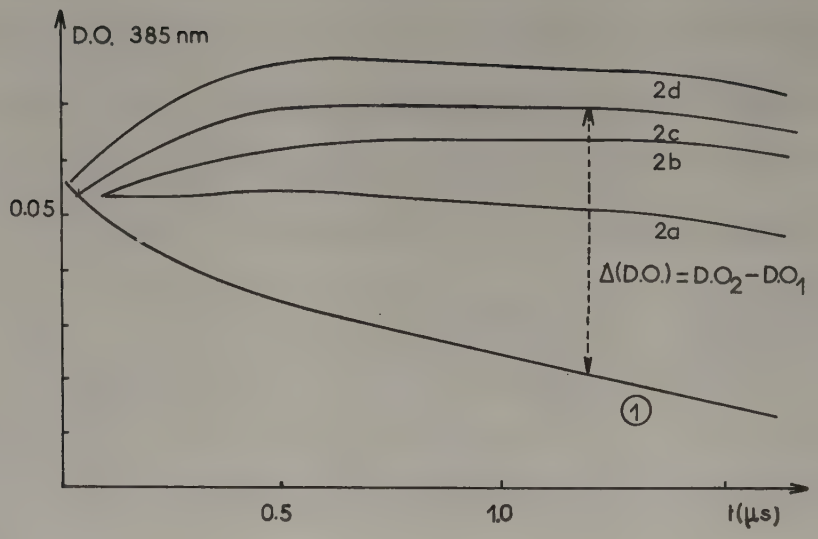


FIGURE 35 : Densité optique transitoire mesurée à 385 nm en fonction du temps en photolysant :

(1) $|Hg\ I_2| = 6.10^{-5}$ M

(2) $|Hg\ I_2| = 6.10^{-5}$ M en présence de :

a) $|I^-| = 2.10^{-5}$ M

b) $|I^-| = 3{,}8.10^{-5}$ M

c) $|I^-| = 5{,}4\ .10^{-5}$ M

d) $|I^-| = 7{,}75.10^{-5}$ M

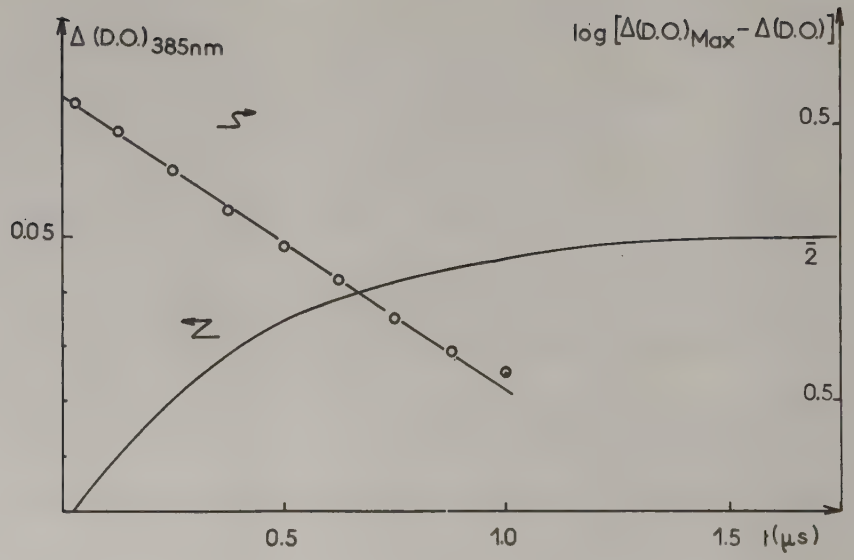


FIGURE 36 : Cinétique de formation de I_2^- à 385 nm .

A - Mécanisme réactionnel. Calcul de constantes de vitesse .

Sur la figure 35, nous avons mesuré les différences en densité optique , $\Delta\ (DO)_{385\ nm}$,entre les courbes (2a, b, c, d, ...) et la courbe (1) :

$$\Delta\ (DO)_{385\ nm} = DO_{(2a,\ b,\ c,\ d,...)} - DO_{(1)}$$

En faisant l'hypothèse que l'espèce absorbant à 340 nm ne réagit pas avec I^- ou I_2^- , la valeur de $\Delta\ (DO)_{385\ nm}$ constitue une mesure de la concentration en I_2^- . On peut alors considérer que l'augmentation de Δ (DO) en fonction du temps représente la formation de I_2^-.Si I_2^- se forme à partir de l'équilibre $I + I^- \rightleftarrows I_2^-$ on peut écrire l'équation :

$$\frac{d\ |I_2^-|}{dt} = k_1\ |I|\ |I^-| - k_2\ |I_2^-| \qquad (7)$$

en négligeant les réactions de I_2^- du type :

$$I_2^- + I \rightarrow I_3^- \qquad (8)$$

$$I_2^- + I_2^- \rightarrow I_3^- + I^- \qquad (9)$$

car peu probable .

L'équation (7) peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = k_1\ (a - x)\ (b - x) - k_2(x) \qquad (10)$$

dans laquelle :

$$(a - x) = |I|_t\ ,\ (b - x) = |I^-|_t \text{ et } (x) = |I_2^-|_t$$

Dans nos conditions expérimentales :

$|I_2^-| << |I^-|$, de sorte que $(b - x) \simeq b$;

L'équation (10) devient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1\ b\ (a - x) - k_2 x\ .$$

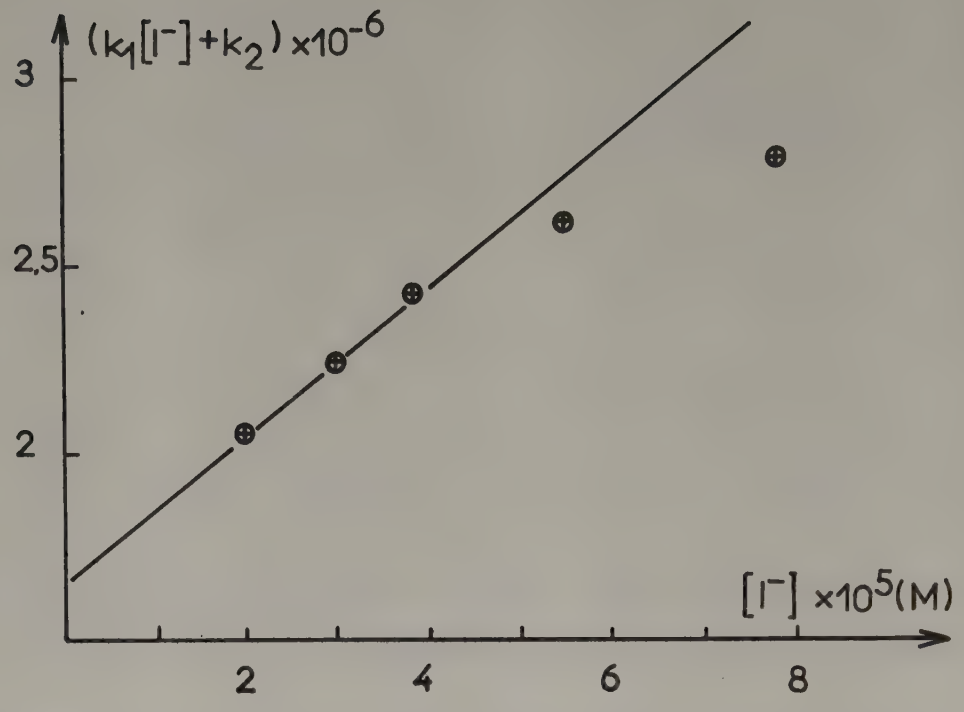


FIGURE 37 : Pente des droites représentant la cinétique de formation de I_2^- en fonction de la concentration en I^- , c'est à dire de $\{k_1 |I^-|^2 + k_2\}$ en fonction de $|I^-|$.

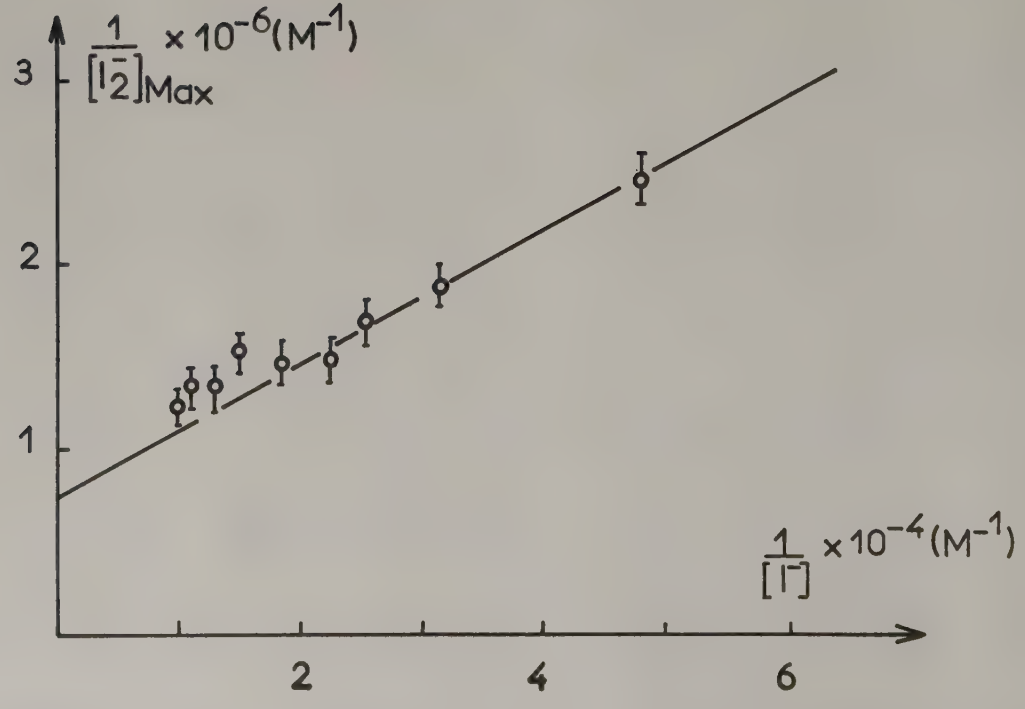


FIGURE 38 : Inverse de la concentration en I_2^- en fonction de l'inverse de la concentration en I^- présent $_{MAX}$ dans la solution .

Cette équation différentielle s'intègre facilement et, tous les calculs effectués, on obtient :

$$\text{Log}\left\{|I_2^-|_{MAX} - |I_2^-|\right\} = \text{Log}\ |I_2^-|_{MAX} - \left\{k_1|I^-| + k_2\right\}t$$

ou $|I_2^-|_{MAX}$ représente la valeur maximum de la concentration en I_2^- une fois que l'équilibre est établi. En remplaçant la concentration en I_2^- par les densités optiques correspondantes $\Delta\ (DO)_{385\ nm}$, on obtient l'expression :

$$\log\left\{\Delta\ (DO)_{MAX} - \Delta(DO)\right\} = \log \Delta\ (DO)_{MAX} - \frac{\left\{k_1|I^-| + k_2\right\}}{2,3}\ t$$

La pente de la droite obtenue en portant $\log\left\{\Delta\ (DO)_{MAX} - \Delta(DO)\right\}$ en fonction du temps donne la valeur de l'expression $\left\{k_1|I^-| + k_2\right\}$ (voir figure 36) .

Sur la figure 37, nous avons porté les valeurs mesurées de cette expression en fonction de $|I^-|$ et nous avons constaté que dans le cas des fortes concentrations en I^- , il se produit une déviation par rapport à la linéarité. En effet, dans ce domaine de concentration, les réactions (8) et (9) qui font intervenir I_2^- deviennent importantes et l'analyse cinétique exposée ci-dessous n'est plus valable . Par contre, dans le cas des faibles concentrations en I^- on obtient une ligne droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer :

$$k_1 = 2.10^{10}\ M^{-1}s^{-1} \quad \text{et} \quad k_2 = 1,7.10^6\ s^{-1}$$

Ces valeurs ainsi que le rapport $\frac{k_1}{k_2} \sim 1,2.10^4\ M^{-1}$ sont du même ordre de grandeur que celles déterminées précédemment par différents auteurs ($\frac{k_1}{k_2} > 1,1.10^4\ M^{-1}$ (50) et $\frac{k_1}{k_2} \sim 1,4.10^4\ M^{-1}$ (chapitre II) .

Ainsi nos mesures sont en bon accord avec l'existence du mécanisme III selon lequel l'ion I_2^- se forme une réaction d'équilibre entre un atome issu de la photodissociation de $Hg\ I_2$, et un ion iodure .

B - Concentration en atomes d'iode formés ; rendement quantique de photodissociation .

Lorsque la concentration en I^- augmente, la concentration en I_2^- formé au cours de l'équilibre $I. + I^- \rightleftarrows I_2^-$ augmente également, mais atteint une limite lorsque tous les atomes d'iode produits au cours de l'étape photochimique sont complexés par I^- . Ceci constitue une méthode qui permet d'évaluer la concentration initiale en atome d'iode et d'en déduire le rendement quantique primaire de photodissociation .

En effet, dans les conditions d'équilibre, nous avons $\frac{dx}{dt} = 0$ et l'équation (10) s'écrit :

$$k_1 (a - x_{MAX}) (b - x_{MAX}) - k_2 x_{MAX} = 0$$

relation qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{x_{MAX}} = \frac{1}{a} + \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{a} \right) \cdot \frac{1}{b}$$

en négligeant les termes du second ordre .

Effectivement, en portant $\frac{1}{|I_2^-|_{MAX}}$ en fonction de $\frac{1}{|I^-|}$ (voir figure 38), on obtient des points expérimentaux sensiblement alignés dans le cas des faibles concentrations en I^- . Lorsque $|I^-|$ devient plus important, on observe comme dans le paragraphe précédent, une déviation par rapport à la linéarité puisque les réactions (8) et (9) ne sont plus négligeables .

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite que l'on peut tracer dans le cas des faibles concentrations en I^- ,permet de déterminer :

$$|I.| \simeq 1,4.10^{-6} \text{ M et } \frac{k_1}{k_2} \sim 2.10^4 \text{ M}^{-1} .$$

La faible quantité d'atome d'iode formé au cours de la photodissociation de $Hg I_2$ montre qu'il est difficile de déceler par spectroscopie

une absorption transitoire attribuable au complexe $I.H_2O$. En effet, pour une micromole d'iode atomique, la densité optique du complexe transfert de charge $I.H_2O$ serait d'environ 0,005 .

Par ailleurs, le volume de la solution irradiée absorbant environ $3,5.10^{-5}$ Einstein l^{-1} par impulsion, le rendement quantique de photodissociation est approximativement :

$$\Phi = \frac{|I|}{Nh\nu} \sim 4.10^{-2}$$

V - CONCLUSION

Nous avons déterminé, en spectroscopie par impulsion laser, les spectres d'absorption et les cinétiques de formation des espèces transitoires qui appraissent lorsque l'on photolyse de l'iodure de mercure (II) en solution aqueuse. L'analyse des résultats expérimentaux montre que le processus photochimique primaire conduit à la formation d'iode atomique et d'une espèce transitoire absorbant à 340 nm que nous avons attribué à HgI·. En présence de faibles quantités d'ion I^- , il se forme, par réaction thermique secondaire l'ion radical I_2^- .

On peut se demander dans quelle mesure le mécanisme proposé dans le cas de $Hg\ I_2$ s'applique également aux autres halogénures de mercure (II) . L'étude en spectroscopie par éclair de solution aqueuses de $Hg\ Cl_2$ et $Hg\ Br_2$ montre qu'il se forme les ions Cl_2^- et Br_2^- sans que l'on rajoute quelques μ M de Cl^- ou de Br^- . Cependant, il faut considérer que les réactions d'hydrolyse et de dissociation de ces composés sont importantes en solutions aqueuses . Elles conduisent à la formation de 2 % de Cl^- dans le cas de $Hg\ Cl_2$ et de 1 % de Br^- dans le cas de $Hg\ Br_2$. Dans ces conditions, on peut concevoir que les anions Cl_2^- et Br_2^- sont produits au cours d'une réaction thermique secondaire entre un atome d'halogène et un ion d'halogènure. Cependant , il est difficile de confirmer expérimentalement cette hypothèse avec notre appareillage car les ions $Hg\ Cl_2$ et $Hg\ Br_2$ absorbent très faiblement à 365 nm .

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié en spectroscopie par éclair le comportement photochimique de l'iode en solution dans des solvants polaires et en particulier les réactions secondaires qui mettent en jeu l'atome d'iode, issu de la photodissociation .

L'une des difficultés rencontrée, au cours de ce travail, est dûe au fait que la dissolution de l'iode dans ces solvants est inévitablement accompagnée de la formation d'ions I^- . Ces derniers , même en très faible quantité, s'associent non seulement avec l'iode moléculaire en donnant I_3^- , mais aussi avec l'iode atomique pour former l'ion radical I_2^- ; l'identification des absorptions transitoires qui apparaissent en spectroscopie par éclair conventionnelle devient alors très délicate .

En utilisant un montage de spectroscopie par impulsion laser ayant une résolution temporelle de l'ordre de 30 nanosecondes, nous avons observé deux types d'absorption transitoire que l'on peut distinguer non seulement par leur domaine d'absorption, mais aussi par une analyse cinétique de leur formation. L'une, se formant lentement au cours d'une étape thermique secondaire et ayant des maximums d'absorption situés à 385 nm et 740 nm , quel que soit le solvant utilisé, a été attribuée à l'ion radical I_2^- et non pas au complexe I - solvant ainsi que cela avait été envisagé précedemment . L'autre, se formant pendant l'impulsion laser a été identifiée au complexe par transfert

de charge entre l'iode atomique et le solvant . Nous avons vérifié en particulier que la longueur d'onde du maximum d'absorption dépend du potentiel d'ionisation du solvant, conformément à la théorie de MULLIKEN .

La suite de notre travail a été consacrée à l'étude de la photolyse de mélanges d'iode et d'ions iodures en solution alcoolique. Nous avons mis en évidence une nouvelle bande d'absorption transitoire dont le maximum situé à 590 nm est indépendant de l'alcool utilisé . Nous avons présenté plusieurs faits expérimentaux montrant que cette absorption ne peut être attribuée à aucune espèce connue à ce jour et nous avons été conduits à admettre l'existence d'une nouvelle espèce, l'ion I_4^- , se formant à partir de l'équilibre : $I + I_3^- \rightleftharpoons I_4^-$.

L'interprétation de nos mesures expérimentales montrent que les atomes d'iode en présence d'ions polyiodures, donnent naissance à des complexes de type I_{2n}^- par des réactions d'équilibre . Ces complexes ont un effet tampon sur la concentration en atome d'iode et jouent un rôle important dans le mécanisme réactionnel . Celui que nous proposons est en bon accord avec les mesures cinétiques expérimentales et rend compte de la formation des espèces I_s, I_2^- et I_4^- . Nous avons évalué les principales constantes de vitesse et d'équilibre mises en jeu dans ce mécanisme, ainsi que les rendements quantiques de photodissociation et les coefficients d'extinction moléculaire des espèces I_s , I_2^- et I_4^- .

Enfin, nos résultats expérimentaux et leur interprétation sont susceptibles d'être généralisés à l'étude du mécanisme de la décomposition photochimique de composés inorganiques contenant de l'iode .

Ainsi, nous avons montré que la photolyse de $Hg\ I_2$, quel que soit la concentration en ions I^- présents dans la solution, conduit directement à la formation d'iode atomique et d'une espèce métastable identifiée à Hg I , alors que l'ion radical I_2^- se forme par un processus thermique secondaire .

B I B L I O G R A P H I E

(1) - R.G.W. NORRISH et G. PORTER - Nature, Lond. 164, 658, (1949) .

(2) - G. PORTER - Proc. Roy. Soc., A.200, 284, (1950) .

(3) - J.R. NOVAK et M.W. WINDSOR - J. Chem. Phys., 47, 3075, (1967) .

(4) - A. MÜLLER et E. PFLÜGER - Chem. Phys. Letters., 2, 155, (1968) .

(5) R. BONNEAU, J. FAURE, J. JOUSSOT-DUBIEN, L. LINDQVIST et C. BARTHELEMY - C.R. Acad.Sc., 267, 412, (1968) .

(6) - J.W. BOAG - Proc. Roy. Soc., A.308, 677, (1968) .

(7) - J.G. CALVERT et J.N. PITTS - "Photochemistry " p.184, John Wiley and Sons Inc, New-York, (1966) .

(8) - R.S. MULLIKEN - Rec. Trav. Chim., 75, 845, (1956) .

(9) - E.M. VOIGT - J. Phys. Chem., 72, 3300, (1968) .

(10) - R.S. MULLIKEN et W.B. PERSON - " Molecular Complexes " A Lecture and Reprint volume (Wiley interscience) .

(11) - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND - J. Am. Chem. Soc., 71, 2703,(1949).

(12) - R.S. MULLIKEN - J. Am. Chem. Soc., 72, 600, (1950) .

(13) - R.S. MULLIKEN - J. Am. Chem. Soc., 74, 811, (1952) .

(14) - R.S. MULLIKEN - J. Phys. Chem., 56, 801, (1952) .

(15) - R.S. MULLIKEN - J. Chem. Phys., 61, 20, (1964) .

(16) - G. BRIEGLEB - " Electronen.Donator. Acceptor Komplexe " p. 3 , Springer - Verlag, Berlin, (1961) .

(17) - G. BRIEGLEB - " Electronen-Donator. Acceptor Komplexe " p. 10, Springer - Verlag, Berlin, (1961) .

(18) - H. YADA, J. TANAKA et S. NAGAKURA - Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1660, (1960) .

(19) - W.B. PERSON - J. Chem. Phys., 38, 109, (1963) .

(20) - R.S. MULLIKEN , C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF - J. Chem. Phys., 17, 1248, (1949) .

(21) - R.E. BÜLHER - J. Phys. Chem., 76, 3220, (1972) .

(22) - R.S. MULLIKEN et W.B. PERSON - Ann. Rev. of Phys. Chem., 13, 107, (1962) .

(23) - E. RABINOVITCH et W.C. WOOD - Trans. Faraday Soc., 32, 547, (1936).

(24) - E. RABINOVITCH et W.C. WOOD - Trans. Faraday Soc., 32, 1381, (1936) .

(25) - R.M. NOYES - " Progress in Reactions Kinetics ", Vol I, p. 129, G. Porter éditor - Pergamon press .

(26) - L.F. MEADOWS et R.M. NOYES - J. Am. Chem. Soc., 82, 1872, (1960) .

(27) - D. BOOTH et R.M. NOYES - J. Am. Chem. Soc., 82, 1868, (1960) .

(28) - R. MARSHALL et N. DAVIDSON - J. Am. Chem. Soc., 75, 2086, (1953) .

(29) - R.L. STRONG et J.E. WILLARD - J. Am. Chem. Soc., 75, 2098,(1953) .

(30) - S. ADITYA et J.E. WILLARD - J. Am. Chem. Soc., 79, 2680, (1957) .

(31) - T.J. CHUANG, G.W. HOFFMAN et K.B. EISENTHAL - Chem. Phys. Letters., 25, 201, (1974) .

(32) - S.T. RAND et R.L. STRONG - J. Am. Chem. Soc., 82, 5, (1950) .

(33) - R.L. STRONG, S.J. RAND et J.A. BRITT - J. Am. Chem. Soc., 82, 5053, (1960) .

(34) - R.L. STRONG et J. PERANO - J. Am. Chem. Soc., 89, 2535, (1967) .

(35) - T.A. GOVER et G. PORTER - Proc. Roy. Soc., A.262, 476, (1961) .

(36) - J. FAURE, J.C. SOULIGNAC et J.C. DUPUY - C.R. 267, 673, (1968) .

(37) - M.J. BLANDAMER et M.F. FOX - Chem. Rev. p.59, (1969) .

(38) - L. MATHIESON et A.L.G. REES - J. Chem. Phys., 25, 753, (1956) .

(39) - R.S. BERRY, C.W. REIMAN et G.N. SPOKES - J. Chem. Phys., 37, 2278, (1962) .

(40) - M. SMITH et M.C.R. SYMONS - J. Chem. Phys., 25, 1074, (1956) .

(41) - R. PLATZMAN et J. FRANCK - Z. Phys. , 138, 411, (1954) .

(42) - M. SMITH et M.C.R. SYMONS - Dic. Farad. Soc.,24, 206, (1957) .

(43) - G. STEIN et A. TREININ - Trans. Farad. Soc., 55, 1087, 1091, (1959).

(44) - W.H. ROSS - J. Am. Chem. Soc., 28, 788, (1906) .

(45) - G. STEIN " The hydrated electron in photochemistry " (Action Chimique et Biologique des Radiations XIIIème série) .

(46) - G. STEIN - Adv. in Chem., 50, 230, (1965) .

(47) - J. JORTRNER , M. OTTOLENGHI et G. STEIN - J. Phys. Chem., 66, 2029, (1962) .

(48) - I. GROSSWEINER et M.S. MATHESON - J. Chem. Phys., 23, 2443, (1955) .

(49) - Q.R. STOTTLEMYER - Thèse, California Institute of Technology .

(50) - L.I. GROSSWEINER et M.S. MATHESON - J. Phys. Chem., 61, 1089, (1957) .

(51) - G. DOBSON et L.I. GROSSWEINER - Proc. Roy. Soc. Rad Research., 23, 250, (1964) .

(52) - M.S. MATHESON , W.A. MULAC et J. RABANI - J. Phys. Chem., 67, 2613, (1963) .

(53) - E.J. HART et J.W. BOAG - J. Am. Chem. Soc., 84, 4090, (1962) .

(54) - A.D. AWTREY et R.E. CONNICK - J. Am. Chem. Soc., 73, 1842, (1951).

(55) - FRIEDMAN - J. Chem. Phys., 21, 319, (1953) .

(56) - SMITH et SYMONS - Trans. Farad. Soc., 54, 338,(1958) .

(57) - D. MEYERSTEIN et A. TREININ - Trans. Farad. Soc., 59, 1114, (1963) .

(58) - PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale Tome XVI, p 466 .

(59) - L.M. JULIEN , W.E. RENNET, W.B. PERSON - J. Am. Chem. Soc., 99, 6915,(1969) .

(60) - H. TSUBOMURA et R. LANG - J. Am. Chem. Soc., 83, 2085,(1961) .

(61) - A.M. HALPERN et K. WEISS - J. Phys. Chem., 72 , 3863, (1968) .

(62) - K. WATANASE , T. NAKAYAMA, et J. MOTTL - J. Quant. Spectros. Radiat. Tranf., 2, 369, (1963) .

(63) - E.M. VOIGT - J. Phys. Chem., 72, 3300, (1968) .

P.A.D. DE MAINE - J. Chem. Phys., 26, 1199, (1937) .

(64) - M. DAVIES et E. GWYNNE - J. Am. Chem. Soc., 74, 2748, (1952) .

(65) - G. DANIELE - Gazz. Chim. Ital., 90, 1068, (1960) .

(66) - R.W. RAMETTE , R.W. SANDFORD - J. Am. Chem. Soc., 87, 8001, (1965) .

(67) - C. BARRAQUE, J. WEDEL et B. TREMILLON - Anal. Chim. Acta., 46, 263, (1969) .

(68) - L.I. KATZIN et E. GEBERT - J. Am. Cham. Soc., 71, 2045, (1954) .

(69) - R.L. BENOIT - Inorg. Nucl. Chem. Letters., 4, 723, (1968) .

(70) - C.J. DELBECQ, W. HAYES et P.H. YUSTER - Phys. Rev., 12, 1043, (1961) .

(71) - A.I. POPOV - " Halogen Chemistry, Vol I, p 224, V. Gutmann éditor, Academic press London .

(72) - R.L. BENOIT et C. LOUIS - Inorg. Nucl. Chem. Letters., 6, 817, (1970) .

(73) - A.J. PORTER - Chem. Rev., 69, 1, (1969) .

(74) - M.F. LANGMUIR et E. HAYON - J. Phys. Chem., 71, 3808, (1967) .

(75) - A. TREININ - J. Chem. Phys., 2, 441, (1934) .

(76) - A. BOULLAY, Wien Akad Ber., 2, 636, (1880) .

(77) - C. WINTHER, Z. WISS - Phot., 9, 205, (1911) .

(78) - C. ELLIS et A.S. WELLS - " Chemical Action of Ultr-Violet Rays " Reinhold, New-York (1941) .

(79) - M. ANBAR et J.K. THOMAS - J. Phys. Chem., 68, 3829, (1964) .

(80) - G. HERZBERG - Vol I " Molecular Spectra and Molecular Structure " p 539 .

A P P E N D I C E

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION EN CHAINE ENTRE L'IODE ET LES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES, INITIEE PAR LA LUMIERE . MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET CAGE.

--- oOo ---

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1972, n° 6 p. 996

N° 138. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION EN CHAINE ENTRE L'IODE ET LES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES, INITIÉE PAR LA LUMIÈRE. MISE EN ÉVIDENCE DE L'EFFET CAGE,

par Philippe Fornier de Violet et Jean Faure.

(Laboratoire de Chimie Physique A (*) 351, *cours de la Libération*, 33-*Talence*.
Laboratoire de Photochimie Générale. École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner*, 68-*Mulhouse* 02.)

(*Manuscrit reçu le* 13.1.72.)

SOMMAIRE

La photoréduction de l'iode en solution aqueuse par les acides aminopolycarboxyliques est une réaction en chaîne. On a déterminé par des mesures cinétiques en illumination continue et en illumination intermittente, les principales constantes de vitesse de cette réaction. En particulier le rendement quantique primaire a été évalué; sa faible valeur 0,005 met en évidence l'importance de « l'effet cage » du solvant et l'efficacité de la réaction de propagation de chaîne puisque le rendement quantique global est très largement supérieur à 1.

SUMMARY

The photoreduction of iodine in aqueous solution by aminopolycarboxylic acids is a chain reaction. Using continuous as well as intermittent irradiation, we have measured the rate constants of the elementary reactions. By the mean of a scavenging technique, the primary quantum yield of dissociation of excited iodine molecule has been determined (0,005). The results are discussed on the basis of the efficiency of the « cage effect » and of the chain propagation.

I. — Introduction.

La réactivité des acides aminopolycarboxyliques (APC) en présence de colorants excités par des radiations lumineuses, a été mise en évidence par Merkel et Nickerson (1). Joussot-Dubien et coll. (2), ont proposé un mécanisme réactionnel qui rend compte de manière satisfaisante de la photoréduction des colorants thiaziniques par l'acide éthylène-diamine tétra-acétique (EDTA). Nous avons trouvé que ces mêmes acides possèdent un caractère réducteur tout aussi marqué vis-à-vis de l'iode en solution aqueuse, lorsque ce dernier est irradié dans sa bande d'absorption visible. Le mécanisme réactionnel est alors entièrement différent de celui proposé dans le cas précédent.

Dans un premier mémoire (3), nous avons décrit la réaction photochimique, entre l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'iode et nous avons déterminé les produits de dégradation du NTA.

Dans le présent article, nous donnons une étude cinétique de la photoréduction de l'iode par l'EDTA et les autres composés aminopolycarboxyliques rassemblés dans le tableau I. Un mécanisme réactionnel en chaîne est proposé et les effets de concentration en réducteur sont en bon accord avec les réactions classiques de rupture de chaîne. Enfin, l'efficacité de « l'effet cage » du solvant sur la dissociation de l'iode en atome est mise en évidence.

II. — Conditions expérimentales et techniques d'irradiation.

1. — *Solutions utilisées.*

La solubilité de l'iode dans l'eau est relativement faible; à 20 °C, elle est de l'ordre de 10^{-3} M. Au cours de la préparation des solutions, il apparaît toujours une certaine quantité d'ions iodures. Cependant en lavant plusieurs fois avant dissolution, des cristaux d'iode bisublimé avec de l'eau très pure, la concentration des ions I_3^- devient négligeable devant celle de I_2, comme on peut s'en rendre compte en examinant les spectres d'absorption donnés sur la figure 1. Le coefficient d'extinction molaire au maximum de la bande d'absorption de I_2 (aq) est égal à 746 M^{-1} cm^{-1}, celui de I_3^- (aq) à 350 nm est égal à 26 500 M^{-1} cm^{-1} (4). Dans les solutions que nous avons préparées, l'iode a toujours, sauf spécification contraire, une concentration initiale de 5.10^{-4} M.

Les acides aminopolycarboxyliques utilisés ont été choisis de manière à examiner le comportement de composés possédant des fonctions amines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

En milieu basique, la vitesse d'hydrolyse de l'iode n'étant plus négligeable devant la vitesse des réactions photochimiques, nous avons limité notre étude aux cas où le pH est inférieur à 6,5. Le pH est fixé

(*) Équipe de recherche associée au CNRS n° 167.

TABLEAU I

Dérivés aminopolycarboxyliques utilisés dans cette étude.

Composé	Formule	Classe	Réactivité
Acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA)	$(HOOC-CH_2)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2-COOH)_2$	Tertiaire	Photochimique
Acide cyclohexane diamino NN'-tétraacétique (CyDTA)	$C_6H_8(CH_2-COOH)(CH-N(CH_2-COOH)-CH_2-COOH)(CH_2-COOH)$	Tertiaire	Photochimique
Acide diéthylène triamine NN'N"-pentaacétique (DTPA)	$(HOOC-CH_2)_2N-(CH_2)_2-N(CH_2-COOH)-(CH_2)_2-N(CH_2-COOH)_2$	Tertiaire	Photochimique
Acide nitrilotriacétique (NTA)	$N(CH_2-COOH)_3$	Tertiaire	Photochimique
Diméthyl-glycine	$(CH_3)_2N-CH_2-COOH$	Tertiaire	Photochimique
Acide aminodiacétique (ADA)	$H-N(CH_2-COOH)_2$	Secondaire	Photochimique
Sarcosine	$(CH_3)HN-CH_2-COOH$	Secondaire	Photochimique
Acide N-méthyl-γ-aminobutyrique	$(CH_3)HN-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	Secondaire	Photochimique
Glycine	H_2N-CH_2-COOH	Primaire	Pas de réaction
Alanine	$H_2N-CH(CH_3)-COOH$	Primaire	Pas de réaction
Bétaïne	$(CH_3)_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$	Quaternaire	Pas de réaction

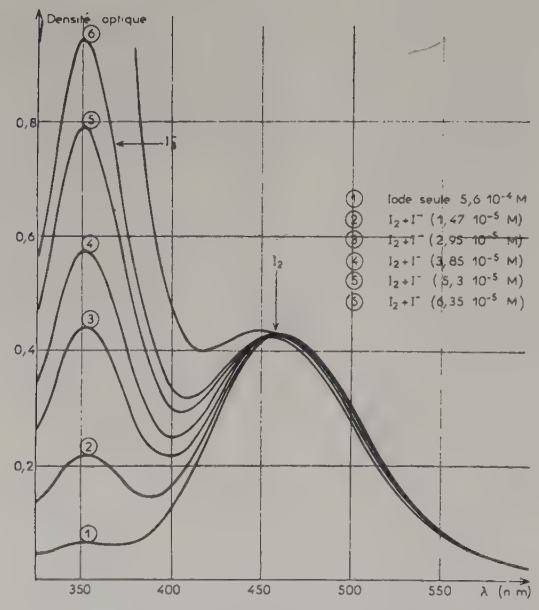


Fig. 1. — Spectres d'absorption des mélanges $I_2 + I^-$ en solution aqueuse.

par un mélange d'acide acétique (0,1 N) et d'acétate de sodium (0,1 N). Nous avons vérifié que ce mélange ne modifie pas la vitesse de la réaction.

2. — *Irradiation des solutions et étude cinétique.*

Deux techniques d'irradiation ont été utilisées. Dans un cas l'irradiation est continue, dans l'autre elle est interrompue périodiquement.

A. *Illumination continue.*

Appareillage.

L'appareillage pour l'irradiation continue est constitué par le faisceau lumineux issu d'une lampe quartz-iode de 150 W sur lequel on a intercalé un filtre interférentiel MTO de bande psssante 40 Å à mi-hauteur et centré sur la longueur d'onde 470 mn. L'énergie lumineuse incidente, mesurée avec une thermopile Schwartz FT-16, donne un flux lumineux de l'ordre de 2.10^{-7} einstein l^{-1}. Le faisceau lumineux

traverse la cellule de réaction, puis il est focalisé sur la fente d'entrée du spectrophotomètre enregistreur SAFAS. On enregistre à 461 nm la diminution de la densité optique de la solution en fonction du temps.

Sur la figure 1, on a représenté les différents spectres d'absorption d'une solution d'iode obtenus en ajoutant des quantités croissantes d'ions I^-. Le spectre de l'ion I^{-3} recouvre très rapidement celui de I_2 solvaté; l'existence d'un point isobestique nous permet de déterminer, par la mesure de la densité optique à 461 nm, la concentration totale de l'iode I_2, qu'il soit sous forme solvaté ou sous forme d'ions I_3^-.

Mesure de l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité lumineuse absorbée.

La vitesse V d'une réaction photochimique s'écrit sous la forme la plus générale :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K I_a^n \qquad (1)$$

où n est l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité lumineuse absorbée, I_a, exprimée en einstein $l^{-1}s^{-1}$, c, la molarité de l'espèce qui absorbe la lumière et K, un coefficient de proportionnalité.

Nous avons utilisé une méthode qui permet de connaître directement la valeur de n à partir des courbes de cinétique. En effet, si la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée, la relation (1) s'écrit :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K I_0^n (1 - e^{-2,3\varepsilon lc})^n$$

I_0 étant l'intensité lumineuse incidente et en intégrant il vient :

$$-\int_{c_0}^{c} \frac{d(\varepsilon lc)}{(1 - e^{-2,3\varepsilon lc})^n} = K\varepsilon l (I_0)^n \int_0^t dt. \qquad (2)$$

Connaissant à chaque instant ($\varepsilon\, lc$), on peut porter sur un graphique les valeurs de l'intégrale en fonction du temps pour différentes valeurs de n (par exemple 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2). La droite qui vérifie l'équation (2) permet de déterminer n qui est l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité lumineuse absorbée.

Mesure des constantes de vitesse.

La pente de la droite obtenue par la méthode décrite permet de calculer $K\ \varepsilon\ l\ I_0$. Connaissant $\varepsilon\ l$ et I_0 en on déduit K.

On peut alors considérer deux cas :

— soit $n = 1$.

K est alors le rendement quantique, désigné le plus souvent par $\varnothing$ et défini habituellement comme le nombre de moles transformées par photons absorbés pendant un temps donné :

$$\varnothing = -\frac{dc/dt}{I_a}$$

— soit $n \neq 1$.

Dans ce cas, le rendement quantique $\varnothing$ défini ci-dessus dépend de l'intensité lumineuse et n'a pas de signification intrinsèque :

$$\varnothing = K(I_a)^{n-1}$$

Par contre, la valeur de K, que nous appellerons rendement photochimique, est indépendant de l'intensité lumineuse.

B. *Illumination intermittente.*

Le montage décrit ci-dessus a été modifié de manière à lui adjoindre un dispositif de mesure des vitesses en illumination intermittente. Le faisceau lumineux est haché à l'aide d'un disque opaque muni de deux ouvertures.

La théorie de l'illumination intermittente a été développée par plusieurs auteurs [5]. Précisons simplement que cette technique de mesure permet de calculer « la durée de vie moyenne » (*) τ_s de l'espèce intermédiaire qui contrôle la vitesse de la réaction et d'en déduire les constantes de vitesse des réactions élémentaires.

III. — Résultats expérimentaux.

La réactivité comparée de tous les composés aminopolycarboxyliques examinés a été déterminée à partir de la vitesse de photoréduction de l'iode, mesurée chaque fois dans les mêmes conditions de concentration d'iode, de pH et d'éclairement. A concentration égale en réducteur, cette réactivité est différente d'un composé à l'autre. Nous avons trouvé en particulier, que la plupart des acides aminopolycarboxyliques possédant un atome d'azote tertiaire, ou secondaire, réagissent avec l'iode excité par la lumière. Par contre, ceux qui ne possèdent que des fonctions amines primaires et quaternaires ne réagissent pas. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau I, où les composés sont classés par ordre de réactivité décroissante.

A. — *Étude cinétique de la photoréduction de l'iode par l'EDTA.*

1° *Influence de l'intensité lumineuse et de la concentration en EDTA à* pH *constant.*

Une étude de la vitesse de photoréduction V pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse, la concentration en EDTA étant fixée à 10^{-2} M et le

(*) La « durée de vie moyenne » τ_s d'une espèce X qui disparaît au cours d'une réaction bimoléculaire, n'a pas de signification physique; elle est définie par W. A. NOYES [6] comme le rapport de la concentration stationnaire $|X|_s$ à la vitesse de disparition de X :

$$\tau_s = \frac{|X|_s}{K|X|_s^2} = \frac{1}{K|X|_s}.$$

pH à 5,5, nous a permis d'établir la relation suivante :

$$V = KI_a^{1/2}.$$

La figure 2 montre par ailleurs que K est proportionnel à la concentration en EDTA, lorsque cette dernière est supérieure à $2{,}5.10^{-3}$ M.

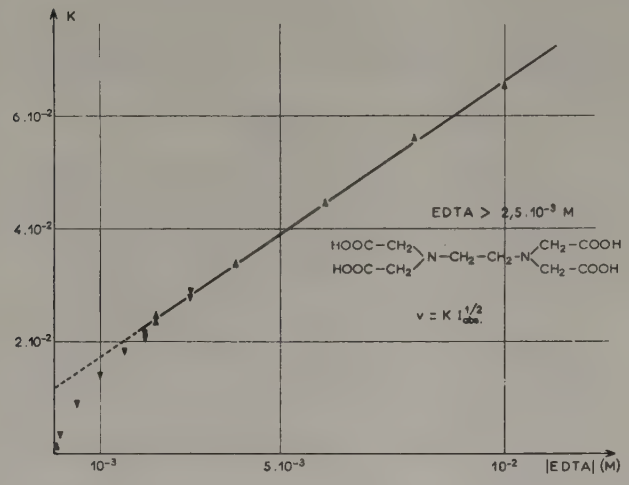


Fig. 2. — Influence de la concentration en EDTA sur la vitesse de photoréduction.

Pour des concentrations inférieures, l'ordre de la réaction par rapport à l'intensité lumineuse devient progressivement égal à 1; en dessous de 2.10^{-3} M, on peut donc écrire :

$$V = \varnothing I_a.$$

Nous avons constaté dans ce domaine de concentrations en EDTA, que $\varnothing$ est proportionnel à la racine carrée de la concentration en EDTA.

2° *Effet du pH.*

Une étude de l'influence du pH sur la réactivité, la concentration en EDTA étant maintenue constante, a été faite dans les deux domaines de concentration caractérisés dans le paragraphe précédent. Les concentrations en EDTA sont respectivement fixés à 10^{-2} M et à 2.10^{-3} M, le pH variant de 6 à 4,5. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 6. On constate que dans les deux cas la réactivité croît avec le pH.

3° *Cinétique de la réaction en présence d'ions nitrites.*

Il est parfois fructueux pour élucider un mécanisme complexe de provoquer une réaction supplémentaire concurrente (2). Ainsi nous avons constaté que l'ion NO_2^- désactive fortement la photoréduction de l'iode par l'EDTA. Nous avons porté sur la figure 3, le rendement photochimique K en fonction de l'inverse de la concentration en nitrite, la concentration en EDTA étant de 6.10^{-3} M et le pH fixé à 5,5. Nous verrons que cette mesure va nous permettre

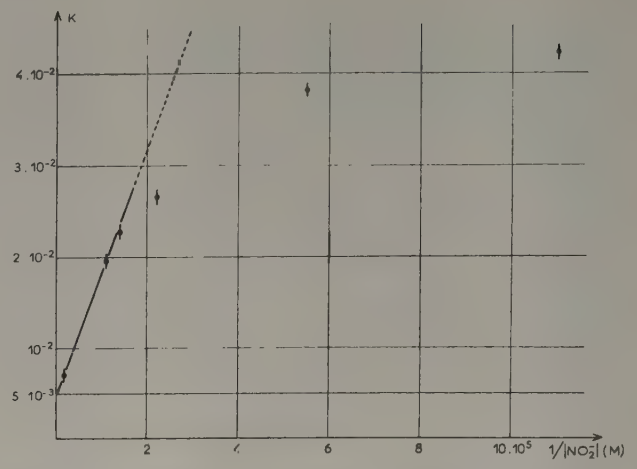


Fig. 3. — Variation de la constante de vitesse de la réaction entre l'iode et l'EDTA en fonction de la concentration en ions nitrites.

d'évaluer le rendement quantique primaire de la réaction.

4° *Mesure de la durée de vie moyenne τ_s de l'espèce intermédiaire par la technique de l'illumination intermittente.*

Suivant la méthode décrite par Burnett et Melville (5), nous avons calculé le rapport des vitesses :

$$\frac{\overline{V}}{\overline{V}_s} = \frac{\text{vitesse moyenne sous illumination intermittente}}{\text{vitesse moyenne sous illumination continue}}.$$

On en déduit la valeur de la durée de vie moyenne τ_s de l'espèce intermédiaire. La moyenne des rapports $\overline{V}/\overline{V}_s$ conduit à une valeur de τ_s de l'ordre de 0,28 s dans les conditions expérimentales suivantes : $|EDTA| = 10^{-2}$ M, $|I_2| = 4{,}5.10^{-4}$ M, pH = 5,5, $Ir = 11.10^{-8}$ einstein $l^{-1}s^{-1}$.

B. — *Étude cinétique de la photoréduction de l'iode par d'autres composés APC.*

Une étude analogue à celle que nous venons de décrire pour l'EDTA a été faite pour tous les composés rassemblés dans le tableau I.

Parmi tous ces composés seul le C_γDTA présente un comportement identique à celui de l'EDTA.

Pour les composés suivants : le NTA, l'ADA, la sarcosine, la diméthyl-glycine, le DTPA, nous avons remarqué que la vitesse de photoréduction de l'iode est directement proportionnelle à l'intensité lumineuse ($V = \varnothing I_a$). A titre indicatif, nous donnons sur les figures 4 et 5 les variations du rendement quantique en fonction de la concentration en sarcosine et en diméthyl-glycine. Nous avons remarqué que $\varnothing$ varie linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration en réducteur.

Par contre, des composés tels que la glycine, la bétaïne, l'alanine ne réagissent pratiquement pas en solution aqueuse avec l'iode à l'état excité quelle que soit la concentration en réducteur pendant les temps d'irradiation que nous nous donnions.

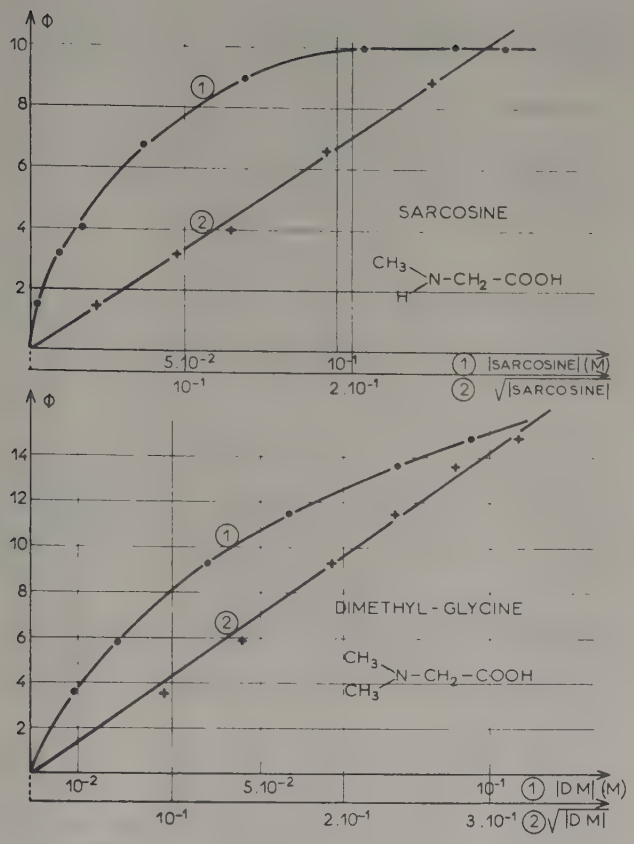


Fig. 4-5. — Variation du rendement quantique en fonction de la concentration en réducteur.

IV. — Interprétation des résultats expérimentaux.

La réactivité photochimique apparente de l'iode varie beaucoup d'un acide à un autre et pour un même composé, augmente très sensiblement avec le pH; nous avons donc cherché une relation entre la réactivité et la structure des composés réducteurs.

On sait que l'EDTA se dissocie en solution aqueuse en donnant plusieurs espèces ioniques dont les fractions relatives dépendent du pH. Nous avons pu alors interpréter les courbes de cinétiques en faisant l'hypothèse que parmi toutes ces espèces ioniques, seules sont réductrices celles qui présentent au moins un atome d'azote dont le doublet est libre. En utilisant le symbolise de Schwarzenbach (7) si on appelle Y le squelette.

$$(OOC - CH_2)_2 - N - (CH_2)_2 - N - (CH_2 - COO)_2$$

les états d'équilibre des espèces ioniques de l'EDTA s'écrivent :

$$H_2O + H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^{-1} + H_3O^+ \quad (pK_1 = 1{,}99 \text{ à } 25\ ^\circ C)$$
$$H_2O + H_3Y^{-1} \rightleftharpoons H_2Y^{-2} + H_3O^+ \quad (pK_2 = 2{,}67 \text{ à } 25\ ^\circ C)$$
$$H_2O + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons HY^{-3} + H_3O^+ \quad (pK_3 = 6{,}16 \text{ à } 25\ ^\circ C)$$
$$H_2O + HY^{-3} \rightleftharpoons Y^{-4} + H_3O^+ \quad (pK_4 = 10{,}20 \text{ à } 25\ ^\circ C).$$

On remarque tout d'abord, que les formes les plus protonées H_4Y et H_3Y^{-1} ne prennent pas part à la réaction, puisque la vitesse de photoréduction est nulle en milieu très acide. Si on considère encore que l'espèce Y^{-4} n'existe en concentration appréciable qu'en milieu très basique, les espèces ioniques réactives ne peuvent être que H_2Y^{-2} et HY^{-3}. Il a été montré que dans le domaine de pH qui nous intéresse, HY^{-3} et H_2Y^{-2} se mettent sous la forme (7) :

$$|HY^{-3}| = \frac{C_0}{1 + \frac{|H_3O^+|}{K_3}} = \frac{C_0}{\alpha}$$

et

$$|H_2Y^{-2}| = \frac{C_0}{\frac{|H_3O^+|}{K_2} + 1 + \frac{K_3}{|H_3O^+|}} = \frac{C_0}{\beta}$$

C_0 étant la concentration en EDTA.

Nous avons calculé les valeurs $\frac{1}{\alpha}$ et $\frac{1}{\beta}$ et nous avons pu retrouver avec précision les points expérimentaux de la figure 6 en traçant les courbes théoriques reliant le rendement photochimique K à $1/\alpha$ de la manière suivante :

$$K = K_0 + A\frac{C_0}{\alpha} \text{ pour la courbe (1)}$$

$$\varnothing = B\frac{(C_0)^{1/2}}{\alpha} \text{ pour la courbe (2)}$$

alors qu'il est impossible d'obtenir un accord, même approximatif, à partir de $\frac{1}{\beta}$. On peut donc penser que la forme HY^{-3} est l'espèce ionique qui réagit avec l'iode à l'état excité lorsqu'on augmente le pH de la solution. En d'autres termes la réaction de photoréduction n'est possible que si l'acide aminopolycarboxylique possède un doublet de libre sur l'atome d'azote. Ce résultat confirme l'hypothèse déjà faite pour expliquer la photoréduction des colorants thiaziniques (2).

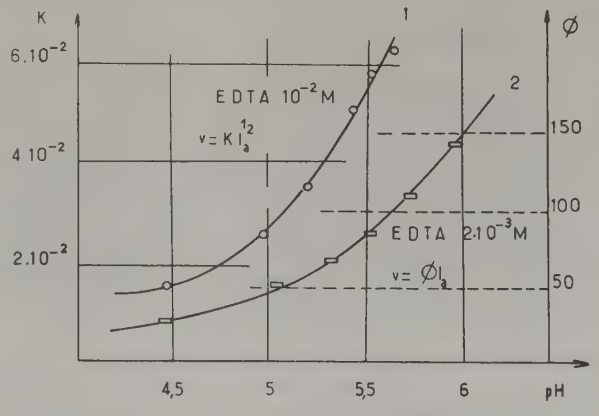


Fig. 6. — Variation de la vitesse de la réaction en fonction du pH.

○ et □ points expérimentaux.

(1) et (2), courbes théoriques calculées à partir des relations (1) et (2).

Nous avons étendu cette interprétation à tous les autres composés étudiés. Sur la figure 7 nous avons porté le rendement quantique de photoréduction de l'iode en fonction de la concentration réelle de l'espèce ionique la plus acide ayant un doublet libre

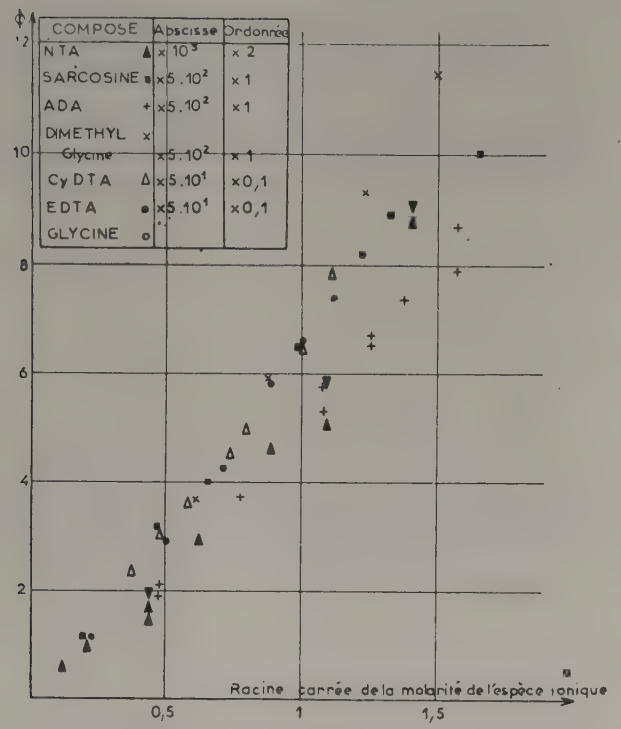


Fig. 7. — Variation du rendement quantique de photoréduction de l'iode en fonction de la racine carrée de la molarité de l'espèce ionique de l'acide aminopolycarboxylique indiqué sur la figure.

sur l'atome d'azote. On peut constater que les amines secondaires et tertiaires possédant un groupement $CH_2 — COO^-$ ont la même réactivité vis-à-vis de l'iode à l'état excité, bien que les vitesses apparentes de photoréduction soient très différentes. Ce sont donc les valeurs des pK des équilibres d'ionisation qui expliquent la différence de réactivité, à concentration égale, des composés étudiés.

Mécanisme réactionnel.

Pour expliquer les lois de variation de la vitesse de photoréduction en fonction de l'intensité lumineuse absorbée et en fonction de la concentration en réducteur, nous avons été conduit à reprendre le mécanisme de réaction en chaîne proposé par Faure et Joussot-Dubien dans le cas particulier du NTA ([3]).

L'absorption d'un photon par l'iode en solution aqueuse entraîne une dissociation des molécules d'iode en atomes suivant la réaction :

$$I_2 \xrightarrow{h\nu} I + I \quad (2\rho I_a)$$

ρ étant le rendement quantique primaire de dissociation et I_a le nombre d'einsteins absorbés par seconde et par litre de solution, la vitesse de ce processus est $2\rho I_a$. Les atomes d'iode libérés réagissent avec l'espèce ionique la plus acide possédant un doublet libre sur l'atome d'azote (HY^{-3} dans le cas de l'EDTA)

$$I + HY^{-3} \rightarrow R. + I^- + CO_2 \quad (k_2)$$

pour donner un ion I^-, du gaz carbonique et un radical R., susceptible de propager la chaîne de la manière suivante :

$$R. + I_2 \rightarrow RI + I \quad (k_3).$$

Parmi toutes les réactions de rupture de chaîne possibles, la plus efficace est vraisemblablement la recombinaison des atomes d'iode

$$I + I \rightarrow I_2 \quad (k_4).$$

En écrivant alors les divers états stationnaires en radicaux R. et en atome d'iode, la vitesse de photoréduction de l'iode peut se mettre sous la forme :

$$V = -\frac{d|I_2|}{dt} = k_2.|HY^{-3}| \left(\frac{\rho}{k_4}\right)^{1/2} (I_a)^{1/2}. \qquad (1)$$

Les résultats expérimentaux montrent effectivement que la vitesse de photoréduction est proportionnelle à la qualité $I_a^{1/2}$ et à la molarité de l'espèce ionique réagissante HY^{-3} dans le cas de l'EDTA, lorsque la concentration de cette dernière est suffisamment forte par rapport à la concentration en iode.

Évaluation du rendement quantique primaire de dissociation.

L'ion nitrite désactivant fortement la réaction de photoréduction, nous avons pu évaluer le rendement quantique primaire de dissociation. En effet si on admet avec Griffith, Durrant et Mac Keown ([8]), que l'ion nitrite réagit avec l'atome d'iode formé suivant la réaction :

$$I + NO_2^- \rightarrow I^- + NO_2 \quad (k_5).$$

Les atomes d'iode réduit par NO_2^-, ne peuvent plus réagir avec HY^{-3} pour donner le radical R. qui propage la chaîne. On peut ainsi expliquer l'effet inhibiteur des ions nitrites sur la vitesse de la réaction. Si on fait l'hypothèse d'un état stationnaire des concentrations en atome d'iode et en radicaux R. on obtient :

$$2\rho I_a + k_3.|R.|.|I_2| = k_2|I|.|HY^{-3}| + 2k_4|I|^2 + k_5|I|.|NO_2^-|$$
$$k_3.|R.|.|I_2| = k_2|I|.|HY^{-3}|.$$

On en déduit la concentration stationnaire en atome d'iode :

$$|I| \neq \frac{2\rho I_a}{k_5} \cdot \frac{1}{|NO_2^-|}.$$

La vitesse de disparition de l'iode s'écrivant :

$$V = -\frac{d|I_2|}{dt} = \rho I_a + k_3|R.|.|I_2| - k_4|I|^2$$
$$= \rho I_a + k_2|I|.|HY^{-3}| - k_4|I|^2.$$

En remplaçant $|I|$ par sa valeur dans la relation précédente, on obtient :

$$V = \rho I_a \left(1 + 2\frac{k_2}{k_5}\frac{|HY^{-3}|}{|NO_2^-|}\right)$$

soit :

$$\varnothing = \rho\left(1 + 2\frac{k_2}{k_5}\frac{|HY^{-3}|}{|NO_2^-|}\right).$$

D'après la relation que nous venons d'établir ci-dessus l'ordonnée à l'origine de la figure 3 donne ρ. Nous avons trouvé $\rho = 5.10^{-3}$.

Calcul des constantes de vitesse élémentaire.

En écrivant que la concentration des atomes d'iode atteint une valeur stationnaire $|I|_s$ lorsque l'on illumine la solution, on a :

$$2\rho I_a = 2k_4|I|_s^2 \quad \text{soit} \quad |I|_s = \left|\frac{\rho I_a}{k_4}\right|^{1/2}.$$

L'expression de τ_s définie précédemment peut alors s'écrire :

$$\tau_s = \frac{|I|_s}{2k_4|I|_s^2} = \frac{1}{2k_4|I|_s} = \frac{1}{2(\rho k_4 I_a)^{1/2}}.$$

Connaissant τ_s et I_a déterminés expérimentalement, on en déduit ρk_4. La moyenne faite sur 11 mesures donne :

$$\rho k_4 \# 0{,}80.10^{8}\ M^{-1}s^{-1}.$$

De plus, le rendement photochimique K mesuré expérimentalement, se met d'après la relation (1) sous la forme :

$$K = \frac{V}{I_a^{1/2}} = \rho k_2 . |HY^{-3}| . \frac{1}{(\rho k_4)^{1/2}}$$

connaissant K, $|HY^{-3}|$, $\frac{1}{(\rho k_4)^{1/2}}$, on en déduit ρk_2. Nous avons trouvé :

$$\rho k_2 \# 0{,}85.10^{5}\ M^{-1}s^{-1}.$$

TABLEAU II

Tableau récapitulatif des constantes de vitesse élémentaire et des grandeurs caractéristiques de la réaction entre l'iode et l'espèce HY^{-3} de l'EDTA.

τ_s	« Durée de vie moyenne » de l'espèce intermédiaire	0,28 s
ρk_4	Rendement quantique primaire apparent	$0{,}82.10^{8}\ M^{-1}s^{-1}$
ρk_2		$0{,}85.10^{5}\ M^{-1}s^{-1}$
ρ	Rendement quantique primaire de photodissociation $I_2 \xrightarrow{h\nu} I + I\ (2\rho I_{abs})$	5.10^{-3}
k_4	Constante de vitesse de recombinaison des atomes d'iode $I + I \rightarrow I_2\ (k_4)$	$1{,}6.10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$
k_2	$I + HY^{-3} \rightarrow R + I^- + CO_2$	$1{,}7.10^{7}\ M^{-1}s^{-1}$
$\|I\|$	Concentration stationnaire en atome d'iode lorsque : $I_{abs} = 10^{-8}$ einstein $l^{-1}s^{-1}$	$5{,}5.10^{-11}$ M
L	Longueur de la chaîne cinétique lorsque $\|HY^{-3}\| = 2.10^{-3}$ M	$3{,}4.10^{4}\ s^{-1}$
$\frac{1}{L}$	Temps de durée d'un cycle de la chaîne	$2{,}9.10^{-5}$ s
D_1	Coefficient de diffusion calculé de l'atome d'iode	$4{,}84.10^{-5}\ cm^2s^{-1}$

La valeur de ρ étant évaluée à 5.10^{-3}, on en déduit immédiatement k_2 et k_4

$$k_2 \# 1{,}6.10^{10}\ M^{-1}s^{-1}$$
$$k_4 \# 1{,}7.10^{7}\ M^{-1}s^{-1}.$$

Les constantes de vitesse élémentaire et les grandeurs caractéristiques de la réaction ont été rassemblées dans le tableau II.

Discussion des résultats.

On sait qu'en phase gazeuse, le rendement quantique primaire ρ de dissociation des molécules d'iode en atome est sensiblement égal à l'unité, tandis qu'en phase liquide il est inférieur à 1. L'une des premières explications qui ont été données pour expliquer ces différences de rendement est l'hypothèse de « l'effet cage » formulée pour la première fois par Rabinowitch et Wood [9]. Suivant ce modèle, la molécule d'iode est entourée d'une cage de solvant qui s'oppose à la séparation en deux atomes libres et favorise au contraire leur combinaison.

R. M. Noyes [10] a affiné progressivement ce modèle en faisant l'hypothèse que la molécule d'iode entourée de sa cage de solvant reçoit un photon qui la porte dans un état prédissociatif :

$$(I_2)_{solvant} \xrightarrow{h\nu} (I \ldots I).$$

Le processus suivant est un phénomène de recombinaison qui peut se produire :

— soit entre deux atomes provenant d'une même molécule d'iode :

$$(I \ldots I) \rightarrow (I_2)_{solvant} \quad K_p \sim 10^{13}s^{-1}$$

les deux atomes ne possédant pas assez d'énergie pour « s'échapper » de la cage,

— soit la recombinaison s'effectue entre deux atomes provenant de molécules différentes :

$$\begin{matrix}(I_a \ldots I_a)\\(I_b \ldots I_b)\end{matrix} \rightarrow (I_aI_b)_{solvant} \quad k_s \sim 10^{10}\ s^{-1}.$$

Noyes a pu mesurer la valeur du rendement quantique primaire ρ dans des solvants organiques tels que l'hexane ($\rho = 0{,}50$) et le tétrachlorure de carbone ($\rho = 0{,}41$). Il a montré que la dissociation des molécules d'iode était effectivement proportionnelle à l'énergie cinétique apportée au milieu et à la fluidité du solvant. Ces résultats furent confirmés au moyen de la spectroscopie par éclair, par Marshall et Davidson [11], puis par Strong et Willard [12].

Dans le cas de la photoréduction de l'iode par l'EDTA en solution aqueuse, la très faible valeur de ρ ($\rho = 0{,}005$) n'a pu être évaluée qu'à cause de la grande efficacité de la réaction de propagation de chaîne et montre bien que la nature du solvant exerce un effet très important sur la dissociation des molécules d'iode en atomes. Par ailleurs les valeurs de k_2 et k_4 font ressortir que la recombinaison des atomes d'iode est contrôlée par la diffusion, alors que la réaction de l'atome

d'iode avec l'EDTA est moins efficace. Ainsi, l'effet cage serait fonction non seulement de l'encombrement stérique du solvant, de sa viscosité, de la grosseur des molécules diffusantes, mais encore d'une barrière électrostatique propre au solvant ([13]). On conçoit ainsi que dans des solvants organiques de faible constante diélectrique, le rendement de dissociation soit relativement important, alors qu'il est très nettement plus faible dans des solvants polaires. Nous avons cherché à mesurer ρ dans des solvants de constantes diélectriques intermédiaires tels que le méthanol et l'éthanol, mais d'une part la dissolution des cristaux d'iode conduit à la formation d'ions iodures et d'autre part la solubilité des complexons devient pratiquement nulle.

En fait le mécanisme réactionnel proposé précédemment ne rend pas compte de tous les résultats expérimentaux. En particulier, nous avons remarqué que la vitesse de photoréduction devient proportionnelle à l'intensité lumineuse et à la racine carrée de la concentration en réducteur, lorsque cette dernière est très faible. Il est probable que dans ce domaine de concentration, la quantité de réducteur est trop faible pour propager la réaction de chaîne. De plus, si on fait l'hypothèse que les deux réactions de terminaison de chaîne :

$$R. + R. \rightarrow R_2$$
$$R. + I \rightarrow RI$$

sont efficaces, l'expression analytique de la vitesse prend un autre aspect. En particulier, elle devient proportionnelle à I_a et à la racine carrée de la concentration en réducteur. Cependant, dans ce dernier cas, l'accord de nos résultats expérimentaux avec l'expression théorique de la vitesse reste qualitatif.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. R. Merkel et W. J. Nickerson. — *Biochem. biophys. Acta*, 1954, **14**, 303.

(2) J. Faure et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. phys.*, 1966, **4**, 621. — R. Bonneau. — *Thèse d'État*, Bordeaux, 1971.

(3) J. Faure et J. Joussot-Dubien. — *Bull. Soc. chim.*, 1967, **8**, 3064.

(4) A. D. Awtrey et R. E. Connick. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 1842.

(5) G. M. Burnett et H. W. Melville. — *Determination of actives intermediates in reactions*, Technique of organic chemistry, Vol. VIII, Part II, Arnold Weissberger editor.

(6) W. A. Noyes. — *Photochemistry*, Vol. I, p. 18.

(7) Schwarzenbach. — *Complexométrie tirations*.

(8) G. G. Durrant, R. O. Griffith et Mac Keown. — *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 389.

(9) E. Rabinovitch et W. C. Wood. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **82**, 547.

(10) R. M. Noyes. — *Z. Electro. Chem.*, 1960, **64**, 153.

(11) R. Marshall et N. Davidson. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2086.

(12) R. L. Strong et J. E. Willard. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2098.

(13) R. M. Noyes. — *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4529.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2e trimestre 1972. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT. *Imprimé en France.*

Vu et approuvé

BORDEAUX, le 3 Juillet 1974

Le Président de l'Université de

BORDEAUX I.